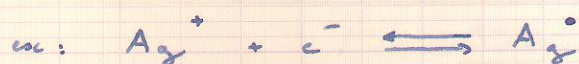


L'analyse electrochimique

I introduction

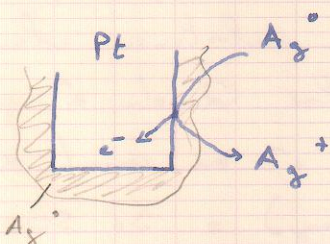
indication coloré en electrochimique

II def: analyse electrochimique = Σ méthodes instrumentales
des lesquelles on se sert d'un montage e^- pour provoquer
des transferts de charge de \rightarrow système chimique



réac \ominus équilibré, place avec \rightarrow autre système redox
 \rightarrow 2 couples redox. e^- s'échange d'un couple à l'
autre \rightarrow réac \ominus chimique et oxydoreduction.

III réac \ominus electrochimique d'oxydoreduction: transport d' e^-
 e^- par courant électrique, conducteur électronique;
"electrode"



réac \ominus à l'interface.

III but de l'AE

- identifier le système chimique

- dosage, Q au con

syst: constitué de redox électroactive, Ag^+ et Ag^0
sont transformables sur \rightarrow electrode.

pour syst non électroactifs, exemple:

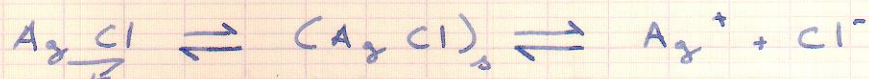


→ cette réaction n'a pas lieu

Cl^- n'est pas électroactif.

AE permet d'identifier et doser Cl^- .

Cl^- peuvent agir sur Ag^+



Cl^- interfère sur le système redox.

méthode indirecte de mesure Cl^- .

IV quelques méthodes Electrochimiques.

- électrogravimétrie.

électrolyse en solution (faire passer un courant i)

→ dépôt de métal en degré 0 à la cathode.

→ électrolyse à terme, (plus de cations), dépôt de métal et poids = la conc initiale du cation métallique.

1801 Amiès découvre

1834 Faraday applique pratique.

↳ loi: poids de substance électrolysée est proportionnelle à la Q de e^- qui traversent le circuit e^- au cours de l'électrolyse

$Q = 1 \text{ F (Faraday)} = 96500 \text{ coulombs}$

- coulométrie

1817 Grove en principe, en lieu de mesure pondérale, on mesure la Q de courant consommé pour effectuer l'électrolyse.

- potentiométrie

potentiel et électrode $E \rightarrow$ on déduit la conc de l'espèce chimique électroactive présente de

la solution. $E = f(c)$

- amperométrie

ou mesure intensité d'électrolyse $i = f(c)$

- polarographie (voltamétrie, voltamperométrie)
étude de $i = f(E)$

- conductimétrie

mesure résistance ou conductibilité pour déterminer la conc.

V application en pharmacie.

méthodes faciles à automatiser

meth. spectro & électroch.

- potentiométrie, pH $E = f([H^+])$

ionométrie : mesure conc d'ions $E = f([M])$

n'importe quel cation et anion.

biologie : mesure de K^+ et Na^+ en conc faibles

" " Ca^{2+} , CO_2 , O_2 (oxygène

meth amperométrie).

dosages faibles.

- amperométrie et polarographie

mesure médicaments, mat. organique

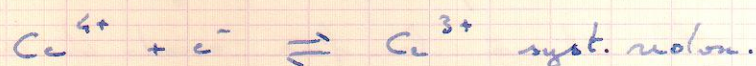
- colorimétrie

permet manipuler les halogénures I^- , Br^-

↳ dosages par réac^o d'halogénure^o.

VI defs

+ réac^o chimiques redox



si les 2 co-présentes, un e^- n'existe

pas de l'ion.

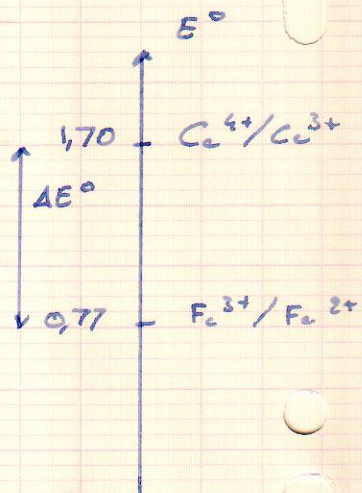
mais qu'il y ait un autre couple.



2 couples mis en présence :

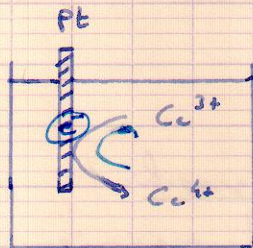


ne fonctionne que si ΔE° est.



+ réact électrochimique redox.

on plonge 2 électrodes, les e^- peuvent exister à l'état libre de l'électrode. on peut réaliser un $\frac{1}{2}$ réact redox.



le fil va prendre un potentiel. qui dépend de la conc des espèces en solution

siège d'un an red

anode : l'électrode est siège d'un ox

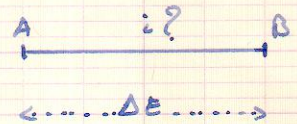
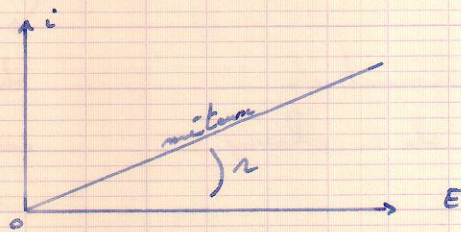
les e^- sont perdus par l'électrolyse, captés par l'électrode

cathode : siège d'un red, amène e^- au système l'électrode peut être siège d'un réact d'un Eq

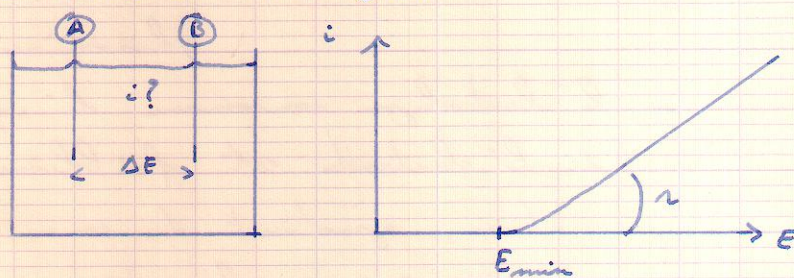
elle est à la fois anode et cathode, elle prend le potentiel du système.

ces réactions ont lieu à la surface de l'électrode
 → phénomènes d'électrolyse.
 + électrolyse et micro électrolyse.

- les 2 types de conducteurs de courant.
 . métalliques :



. solution d'électrolyte.



E_m = potentiel de décomposition de l'électrolyte.
 courbes intensité-potentiel : voltamétrie.
 ces courbes permettent de distinguer les espèces
 présentes en solution.

sont la traduction graphique de la loi d'Ohm
 $E = r \cdot i$ r est la pente de la courbe.

lorsqu'on atteint E_m (ex $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$)
 les espèces électrolysées sont consommées sur l'électrode.

de la solution, le courant i n'est pas transporté
 par les e^- mais par les ions.

cations transportent le courant vers la cathode.

$\uparrow E ; i \uparrow$

⇒ i est le résultat de la décomposition sur l'électrode.

la subst. chimique disparaît.

si $i > i_p$ tjs, il y a encore des espèc
→ la surface de l'électrode est renouvelée.

2 mécanismes de renouvellement.

migration et diffusion.



déplacement de
charge de la charge
→
 \vec{E}



déplacement de matière
indépendant de la charge
selon le gradient de conc

(1 zone est \ominus conc q'inc
autre, la \ominus conc attire mat.).

phénomène de migration.

- l'électrolyse consomme l'espèc, la surface
de l'électrode est faiblement conc, elle attire
matière, gradient de conc

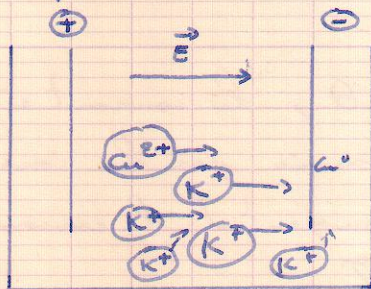
qd y n'y a plus d'espèc, l'électrolyse
s'arrête (electrogravimétrie, coulométrie).

- microélectrolyse.

condi θ expérimentales particulières,

i de courant faible → Q d'électrolyte
transformé faible, pas de motif de
conc de l'électrolyte pour passer la mesure.

chercher condi θ expérimentales q'exprime le
déplacement de matière par migr θ .



on ajoute en gros concs le ion
 K^+ par rapport à Cu^{2+}
 \vec{E} s'applique sur chacun
des ions.

effets 100x plus important sur K^+

migration de Cu^{2+} dirigée par 100.

K^+ : électrolyte indifférent.

K^+ permet et absorber 100% du charge \vec{E}
et de ∇ effet de \vec{E} sur Cu^{2+}

Cu^{2+} ne diffuse

p électrolyse : artificiel cap. de lequel on fait
passer i très faibles et on ajoute l'électrolyte
indifférent.

K^+ attire sur cathode, mais n'est pas transformé

migration : i_m

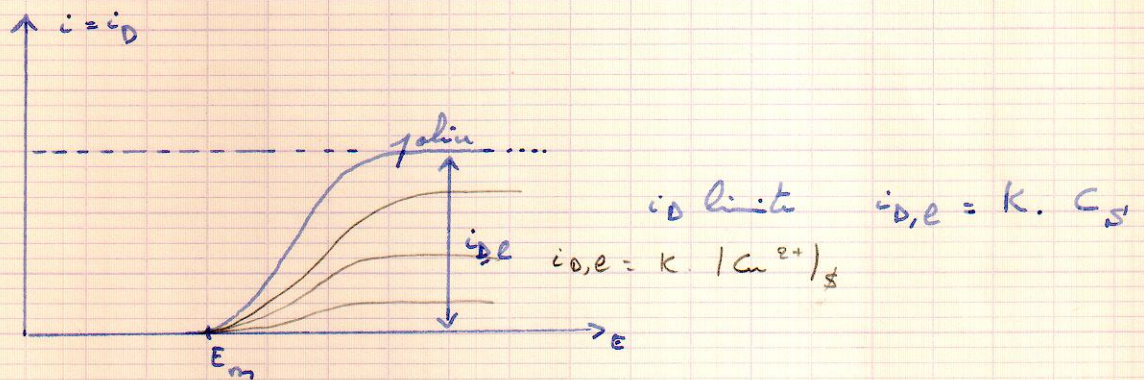
diffusion : i_D

électrolyse : $i = i_D + i_m$

p électrolyse : $i = i_D$

+ courbes $i = f(E)$

très en condit° de p électrolyse ; $i = i_D$



courbes évoluent au cours d'un dosage.

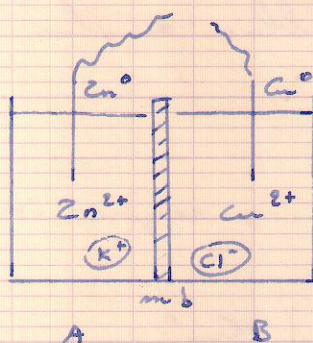
on manipule i ; E ; c

des potentiels
d'oxydo-reduction

I Defs

+ cellule électrochimique

appareillage qui comprend 2 électrodes plongées dans 2 solutions, séparées l'une de l'autre par une mb poreuse



pile Daniell

- mb : semi perméable, laisse passer certains ions, en évitant d'autres. interdit passage ions Cu^{2+} et Zn^{2+} les petits ions (électrolyte indifférents) assurent le courant électrique.

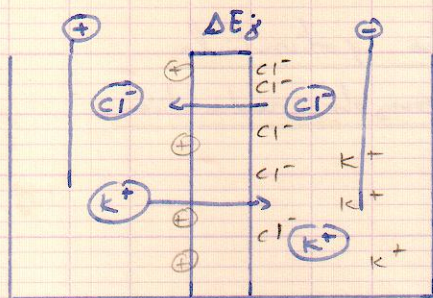
$\underbrace{\quad A \quad}_{\frac{1}{2} \text{ pile}}$ $\underbrace{\quad B \quad}_{\frac{1}{2} \text{ pile Cuivre}}$

zinc

de chaque $\frac{1}{2}$ pile, on observe un $\frac{1}{2}$ volt selon

mb : évite que solution se mélange, mais elle devient le siège d'un potentiel

$-\Delta E_j = E_j$ potentiel de jonction liquide
différence de mobilité des ions qui traversent la mb



diff. de v de migration causé par diff de taille.
déséquilibre de charge

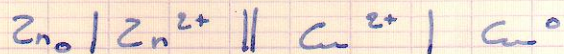
E_j difficilement mesurable et varie au cours du temps
on \rightarrow on mesure sa valeur.

on ajoute une Σ sol \rightarrow électrolyte indiff
dont taille semblable. \Rightarrow plus de déséquilibre
de charge.

— utiliser ($K^+ Cl^-$)

rayon atomique \neq , rayon ionique semblables.

— schémas.



trait vertical : potentiel.

FEM : force électromotrice = Σ de Hs les potentiels
électrochimiques.

$$FEM = E_{Zn} + E_j + E_{Cu}$$

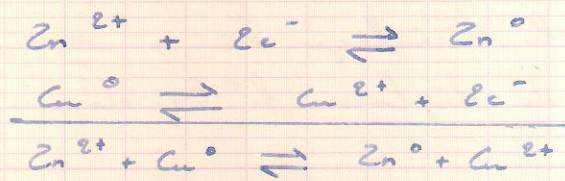
+ les 2 types de ϕ EC.

— ϕ électrolytique.

les réac Θ redox sont des réac Θ non spontanées
n'ont lieu que parce qu'on provoque le passage
du courant de la ϕ \rightarrow appliquant à la ϕ
un diff de potentiel

$$\Delta E_{externe} > FEM$$

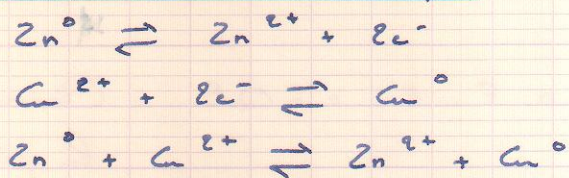
— ϕ galvaniques (gils), réac Θ sont
spontanées, il y a DDP entre les 2
systèmes entre syst Cu et syst Zn.



lorsque la ϕ fonction comme un pile, elle fournit
 sont propre courant \vec{E}

II signification de la FEM (thermo)

+ réaction selon de la pile.



chaque électrode a 1 potentiel

depend nature des produits, et de leur concentration
 on relie les 2 électrodes: on observe passage intensité
 i de la circuit.

\exists DDP entre les 2 électrodes = FEM de la ϕ
 volt fonction lorsque, FEM \rightarrow est

les \neq équilibres sont un train de s'effectuer

\rightarrow état d' E_g de la réaction globale lorsque FEM se
 stabilise.

\Rightarrow la FEM et une ϕ permet de mesurer ΔG , la
 variation d' E libre de la réaction globale

+ travail électrique

on place à la sortie de la ϕ une FEM extérieure
 à la ϕ , réglable à volonté.

Il est possible d'équilibrer les 2 FEM opposés l' \rightarrow
 à l'entrée \rightarrow aucune i ne parcourt le circuit.

si on déplace valeur FEM est: il y a passage
 d'une intensité puis obtention d'un état d' E_g :
 $i=0$, on a presque un déplacement de cet E_g .

un simple déplacement de n ions en l'autre permet de déplacer l'Eq de n ions en de l'autre.

La FEM est n -fois le travail \vec{E} de la ϕ Q d'électricité : Q avec n électrons-grammes traversant le circuit.

$$Q = n \cdot F$$

$$W = -n \cdot F \cdot E = -Q \cdot E \quad (\text{travail dépensé par la pile \& milieu externe})$$

$T = C$ et $P = \text{ctes}$. le travail est uniquement \vec{E} le travail $\hat{=} \Delta G$, via Θ de E de Gibbs.

$$(\Delta G)_{TP} = -n F E = W$$

La somme de la FEM et une pile permet d'évaluer ΔG pour une réaction redox.

+ rela Θ FEM et p

He cycle n électrons présente un potentiel chimique : p il est proportionnel à la conc de l'ion. activité.

$$p_i = p_i^\circ + RT \ln a_i \rightarrow$$

↳ potentiel chimique standard



loi de Hess.

$$\Rightarrow (\Delta G)_{TP} = (c p_C + d p_D) - (a p_A + b p_B)$$

$$\text{et } (\Delta G^\circ)_{\text{TD}} = (c p_c^\circ + d p_D^\circ) - (a p_A^\circ + b p_B^\circ)$$

activités des espèces.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

⇔

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K. \quad \text{FEN standard}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -n \cdot F \cdot E^\circ + RT \ln L$$

état d'équilibre

valeur de K à n'importe quel

état de la réaction.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a_c^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \text{formule de Nernst.}$$

à l'équilibre, le système n'évolue plus.

$$\begin{cases} \Delta G = 0 \\ L = K \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0 \\ E = E^\circ - \frac{RT}{n \cdot F} \ln K = 0 \end{cases}$$

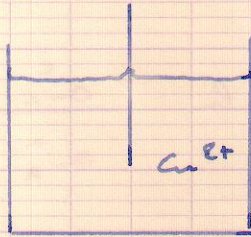
⇔

$$\begin{cases} \Delta G^\circ = -RT \ln K \\ E^\circ = \frac{RT}{n \cdot F} \ln K \end{cases}$$

E° : FEN que l'on observerait lorsque, Eq obtenue, avec espèces chimiques dont l'activité = 1
 ⇒ Un potentiel d'oxydo-réduction permet de chiffrer K

le potentiel d'electrode pris de une solution ionique permet de chiffer K.

$Cu^0 \rightarrow E?$



$$E = E^{\circ}_{Cu^0/Cu^{2+}} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Cu^0}}{a_{Cu^{2+}}}$$

\downarrow
 (Cu^{2+})



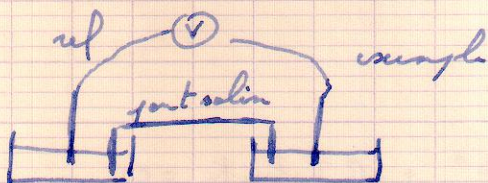
$$E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^0} + \frac{RT}{ZF} \ln |Cu^{2+}|$$

III signification des potentiels d'electrode.

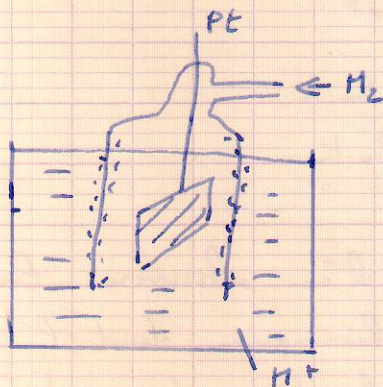
on ne connaît pas valeur absolue de E°
 mais on sait mesurer les diff. entre.

il faut choisir d'electrode de reference.

+ electrode \bar{H}_2 standard
 electrode de reference.



$\leftarrow \Delta E \rightarrow$



$$P_{H_2} = 1 \text{ atm}$$

$$a_{H^+} = 1$$

par def, $E^{\circ} = 0$

me réaliser l'Eq d'oxydation:



présence d'un catalyseur: le noir de platine
ou chlorhydrique en sol.

$$E = E^{\circ}_{H^+/H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}}$$

$$E = E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0 \text{ par convention.}$$

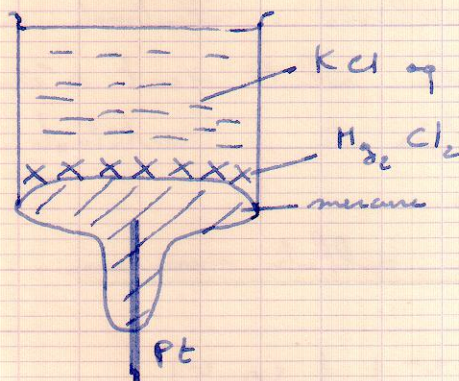
electrode base sur Eq gaz/ion.

electrode de ref plus facile à manipuler

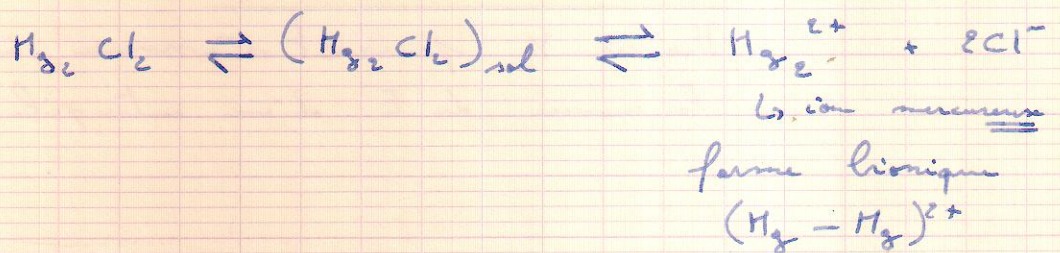
+ => electrode ref. au calomel.

calomel: Hg_2Cl_2 ion mercureux. Hg^+

sel peu soluble.



Hg^+ provient du calomel.



$$K_s = |H_3O^{2+}| |Cl^-|^2$$

$$E = E_{H_2}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{|H_3O^+|}{|H_3O^{2+}|}$$

$$E = E_{H_2}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{|Cl^-|^2}{K_s}$$

$$E = E_{H_2}^{\prime\circ} - \frac{RT}{2F} \ln |Cl^-|^2$$

$$\text{avec } E^{\prime\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln K_s$$

potentiel normal apparent

E dépend de 1 seule espèce : Cl^-

c'est pour ça que l'on met du KCl_{aq} de concentration connue et constante.

E du fil de Pt reste donc et

la plus utilisée : électrode au calomel = KCl saturé. la solⁿ peut s'évaporer, mais comme on ne tjs et, certitude que E ne change pas.

+ électrode au sulfate mercurique insoluble.

$$K_s = |H_3O^{2+}| |SO_4^{2-}|$$

+ électrode au $Ag^{\circ}/AgCl$

+ mesure de E et électrode.

Les ces Y_c peuvent s'associer à d'autres pour la mesure de E d'une autre pile. (par ΔE)

IV convention de signe en E.C.

but: faciliter la prévision des réactions électrochim.
prévoir la spontanéité des réact° selon.



cette $\frac{1}{2}$ réact° selon $\hat{=}$ à un potentiel de $\frac{1}{2}$ réact°.



de la 1^{re} cas, on écrit l'eq avec potentiel E^\ominus , $\hat{=}$
à une énergie d'ionisation du zinc. $E_{\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}}^\ominus$

de la 2^e cas, potentiel de réduct° du Zn^{2+}



les électrochimistes ont tt et about utilisé les potentiels
de réduct°.

maintenant, convention de Stockholm de 1953

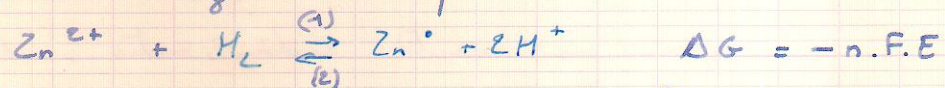
on parle de potentiel de réduct°.

on écrit tjrs les $\frac{1}{2}$ réact° de la rxn de la réact°.

les e^- sont tjrs de la membre de gauche.

on trouve tjrs $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^\ominus = -0,76$ volt.

avec le syst de ref:



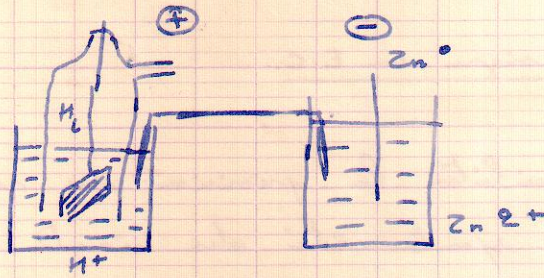
$$E^\ominus < 0$$

$$\text{donc } \Delta G > 0$$

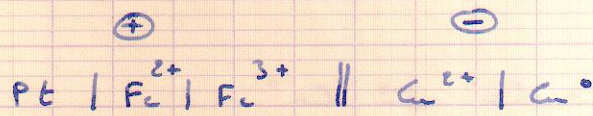
la réact° écrite conventionnellement n'est pas
spontanée (sans thermodynamique).

elle est spontanée de sens (2).

grenaille de zinc de acide \rightarrow dissolut° du zinc.



avec autre :



$$E^{\ominus}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$$

fer a
potentiel sup.

cuivre a
potentiel inf

→ comment écrire la réaction selon le schéma global
on se trouve implique le syst hydrogène.



sur le schéma de la pile:

élément du degré 0 au même côté que l'
électrode du schéma.



pour le schéma selon autre, le raisonnement
s'applique.

→ comment écrire l'équation de Nernst.

pour la réaction : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{\ominus}$

$$E = E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Cu}^{\ominus})}{(\text{Cu}^{2+})}$$

on first wire $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Cu^{2+})}{(Cu)}$

$$E = E^\circ_{\text{ox/red}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{red})}{(\text{ox})}$$

$$E = E^\circ_{\text{ox/red}} - \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{red})}{(\text{ox})}$$

des courants d'électrolyse.

lorsque mesure de potentiel d'électrode
on trouve en équilibre.

ces Eq vont pouvoir être chiffrés.
→ conc (red) et conc (ox).

caractère de la mesure : elle n'indique pas la cinétique
de la rxn \ominus .

à la l'électrolyse on permet de appréhender les notions
de cinétiques.

sa intensité = débit de e^- de la circuit de l'électrolyse.

2 facteurs : i dépend

vitesses de la Rx redox

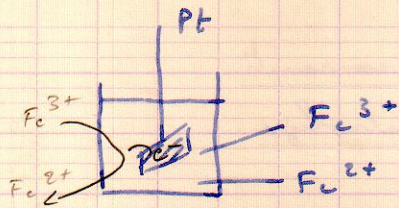
et celui de cinétique de transport des ions de la l'électrolyse.

3 solutions :

- les cinétiques ont des valeurs infinies, elles ne sont pas limitantes pour i .
- seule la cinétique de transport est ∞ : la vitesse de la Rx constitue le premier facteur limitant.
- les l'cinétiques sont finies : les l' sont limitantes.

I théorie simplifiée de l'El₂ (1^{er} cas)

+ notion de E d'équilibre



conducteur métallique court-circuité → la Rx est permise.
 échange se poursuit jusqu'à état d'Eq.

Eq dynamique

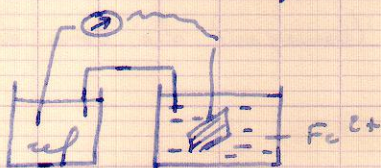
à l'Eq, l'électrode de Pt prend le potentiel caractéristique $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \text{potentiel d'Eq.}$

$$E_{\text{équilibre}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{|Fe^{2+}|}{|Fe^{3+}|}$$

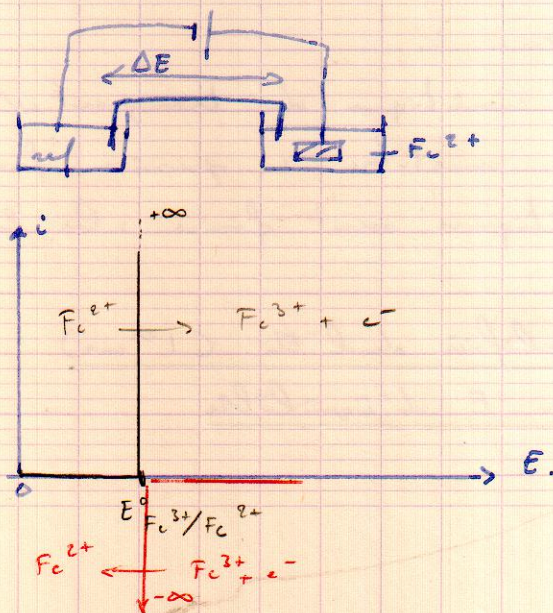
équation de Nernst ne s'applique qu'à l'Eq
 s'applique lorsque $i = 0$ de la fil de platine.

+ principe de l'électrolyse

• 1^{er} exemple.



l'indicateur est remplacé par
 le générateur de courant continu.



2^e exemple

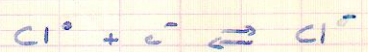
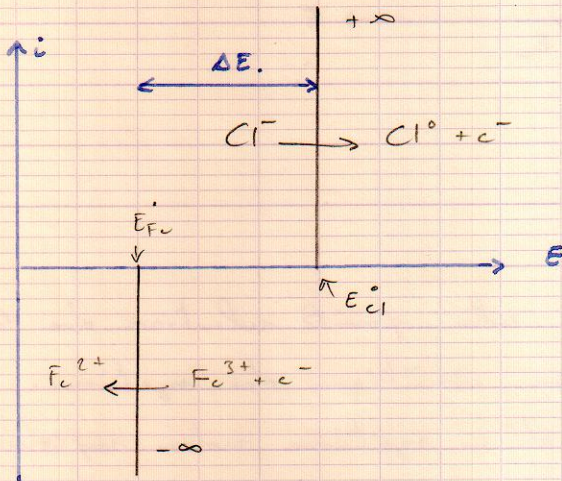
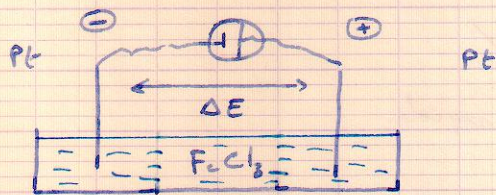
idem sauf Fe^{2+} remplacé par Fe^{3+} .

on est obligé de commencer avec potentiel élevé.

réduction Fe^{3+}

3^e

$FeCl_3$ en solution.



$\Rightarrow E_{Fe}$ et E_{Cl}

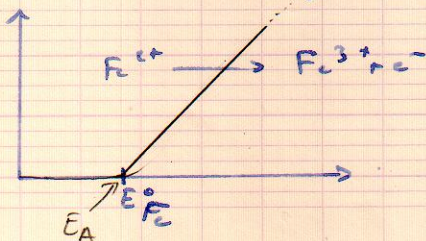
$$i > 0 \Leftrightarrow \Delta E > (E_{Cl}^{\circ} - E_{Fe}^{\circ})$$

plus facile à oxyder.

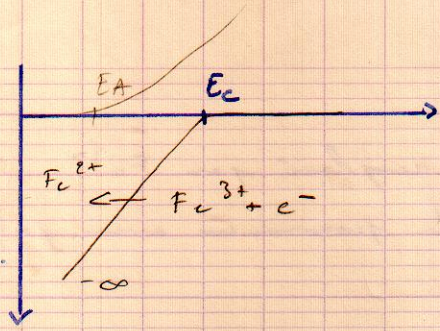
II influence de la cinétique EC (E^c cas)

La Rx a une vitesse, la diluit de e^- de la circuit va se trouver freinée.

sur electrode, l'anode par ex, sur lequel, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

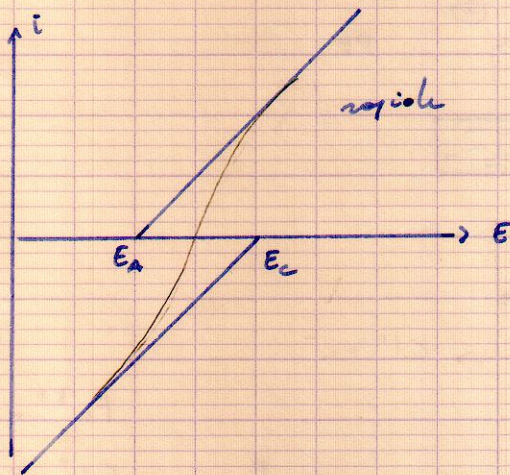


E_A = potentiel critique anodique



E_c = potentiel critique cathodique.

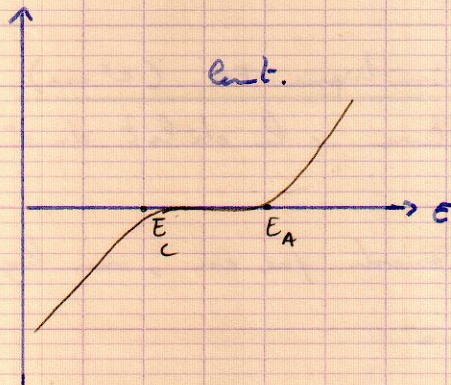
si F_c^{2+} et F_c^{3+} Hs les E = solution.



$E_c > E_A$. cette zone relative de E potentielle est une caractéristique cinétique du système.
il s'agit d'un système selon rapide.

les 2 types de systèmes selon.

- s rapide
- s lent:



$$E_A > E_c$$

zone de potentiel où jamais i n'est observée.

III influence de la cinétique de transport. (3^e cas).

si $i \rightarrow \infty$ alors il y a un ∞ de particules.
 de l'ordre de temps pour atteindre l'électrode
 \rightarrow nb infini d'ions.

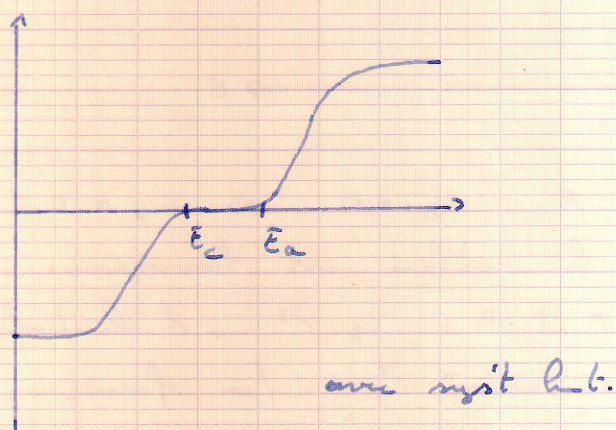
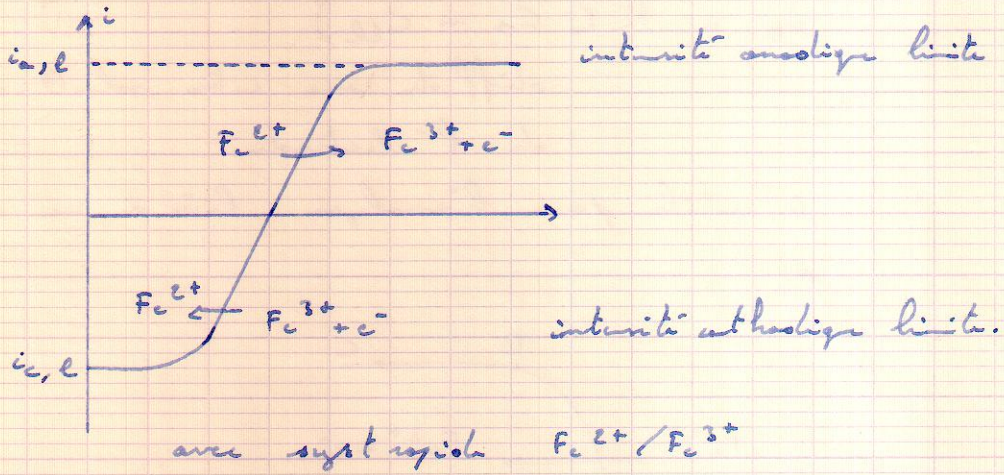
l'électrolyte est consommé.

un apport permanent, renouvellement surface Electrode
 \rightarrow transport des espèces en sol \emptyset .

depuis couches profondes jusqu'à électrode.

transport se fait avec vitesse finie.

\Rightarrow c'est facteur limitant.



+ les 2 modes de transport des espèces.

courant de migration : i_m , pour espèces chargées, migration
 de la charge \vec{E}

courant de diffusion : i_D , substance disparaît sur l'électrode

courant global : $i = i_D + i_T$.

il est intéressant de faire $i_T = 0$ avec concentrations égales à la solution et non électrolyse.

$\Rightarrow i \neq i_D$ en électrolyse.

+ loi de Fick : loi de diffusion.

s'agit aussi de diffusion gazeuse.

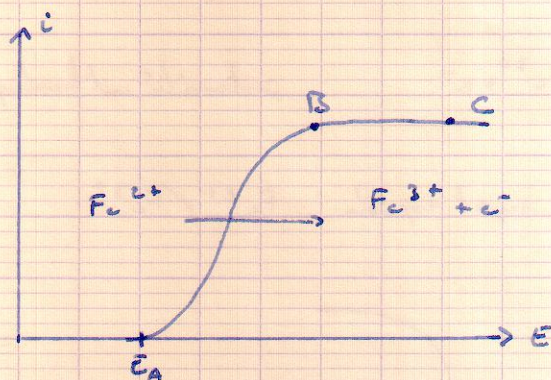
diff zone conc \rightarrow zone diluée. lorsque hétérogénéité de conc.

diff couches profondes \rightarrow surface électrode.

$$i_D = K (C_s - C_{el})$$

diff de conc entre solⁿ et à la surface de l'électrode.

i utile pour l'analyse. liée à la conc.



au pt A : $i_D = 0 \Rightarrow C_s = C_{el}$

et le milieu est homogène.

entre A et B : $i_D \nearrow$, l'électrolyse a commencé avec conc \nearrow de fer ferrique transformé.

$$i_D > 0 \Rightarrow C_{el} < C_s$$

le gradient \nearrow $\Rightarrow i_D \nearrow$.

entre B et C : $i_D = i_{D,e} \Rightarrow C_{el} = 0$

$$\text{donc } i_{D,e} = K \cdot C_s$$

le gradient de conc. a atteint la valeur maximum.
 la mesure du palier de diffusion permet d'obtenir
 la conc. de l'espèce en solution.

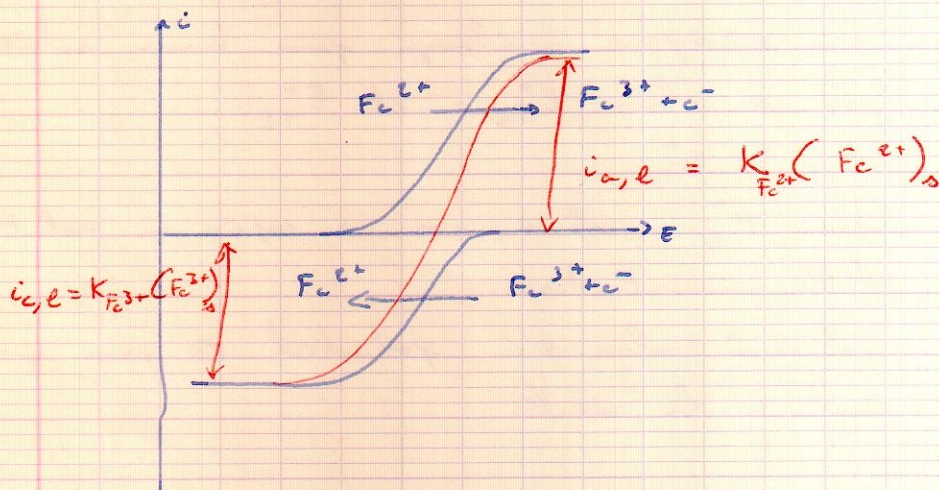
K = coef de diffusion, caractéristique substance
 électrolytique ($K_{Fe^{2+}}$)
 coef cinétique exprimant à quelle vitesse se déplace

grad conc: petit σ ; K petit

I application aux courbes $i = f(E)$

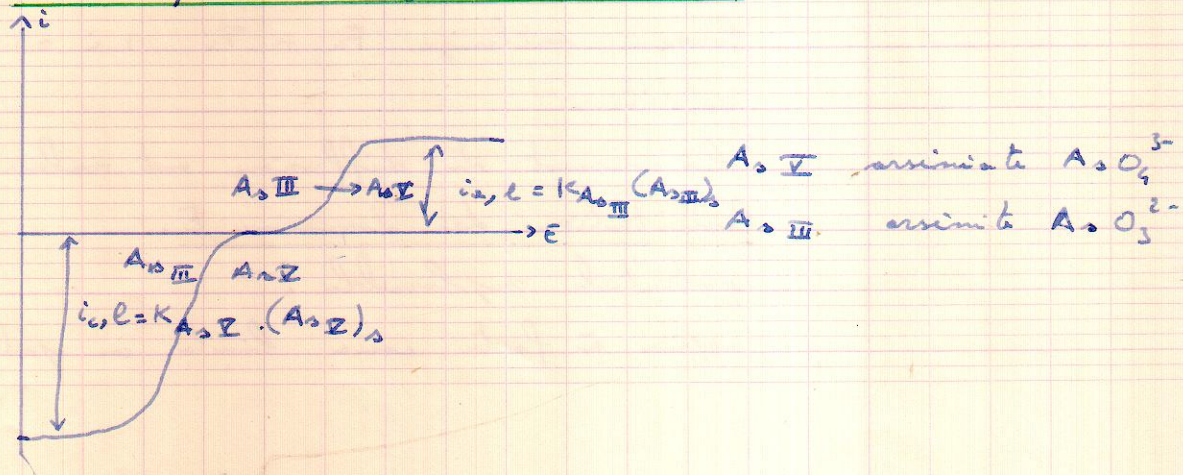
+ cas général (syst réversible)

ex: Fe^{3+} / Fe^{2+}



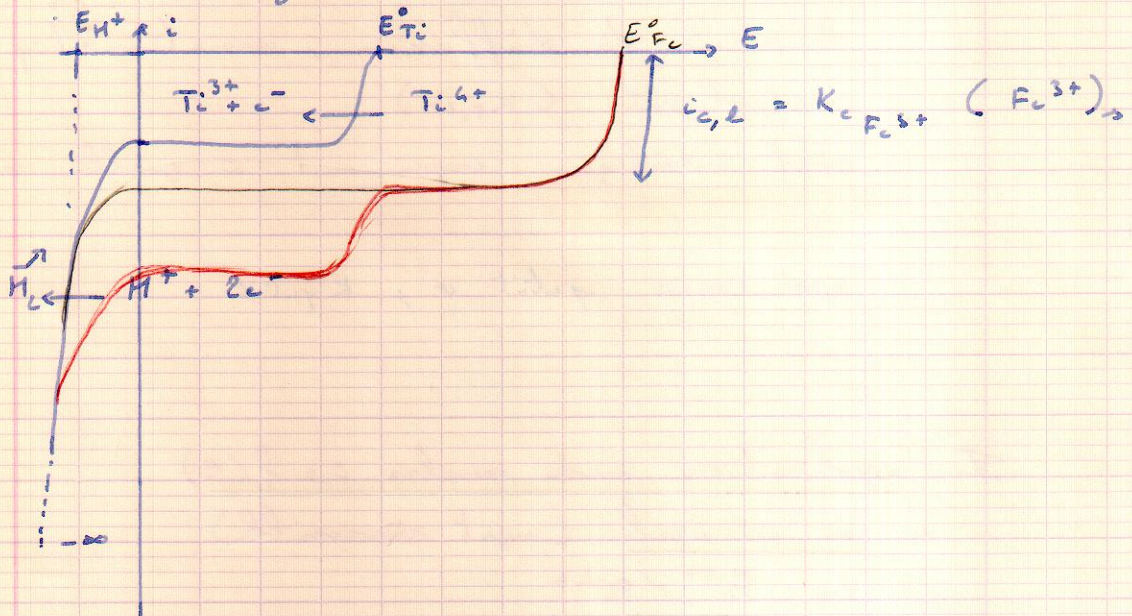
si σ et K sont voisines; palier anodique > palier
 cathodique

+ courbes pour un syst irréversible.



pour $\alpha = 0$ potentiel, pas de réaction réversible.
 + courbes de mélanges de comparés électro-actifs.

mélange : $Fe^{3+} + Ti^{4+} + H^+$



mes deux autres mélanges pour tracer schéma.

on a placé E_{Fe}° et E_{Ti}°

$$E_{Fe}^{\circ} > E_{Ti}^{\circ}$$

pour H^+ , i est à $-\infty$; on a en valeur $\alpha = 0$ très forte concentration.

potentiel à valeur \neq potentiel \ominus pour que la H^+ subisse la réaction.

si on mélange II : courbe = résultante algébrique des 2.

les intensités sont additives.

lorsque mélange $Fe + Ti$: $i = \sum i$ de façon additive.

les courants de diffusion ont valeur additive.

+ limitation des domaines E.

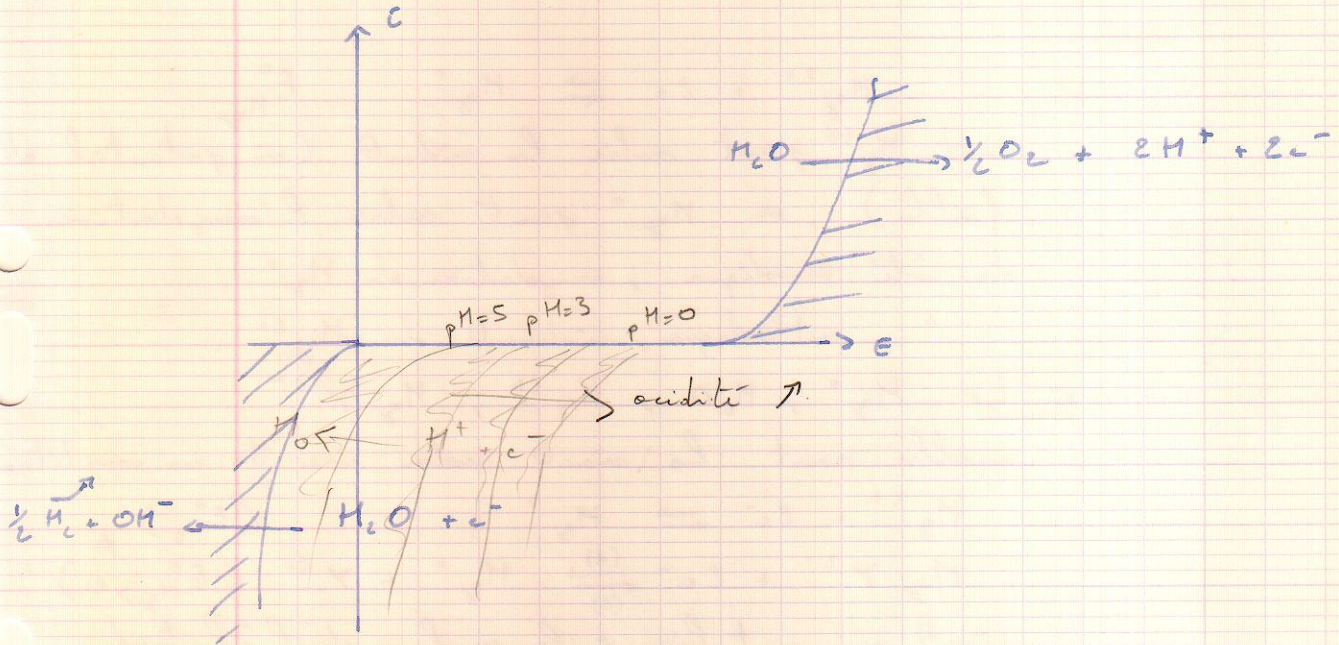
potentiel explorables.

on a à forte concentration limite un potentiel explorables.

E_H^+ limite.

si on veut observer le diagramme de E_H^+ , on ne pourrait pas.

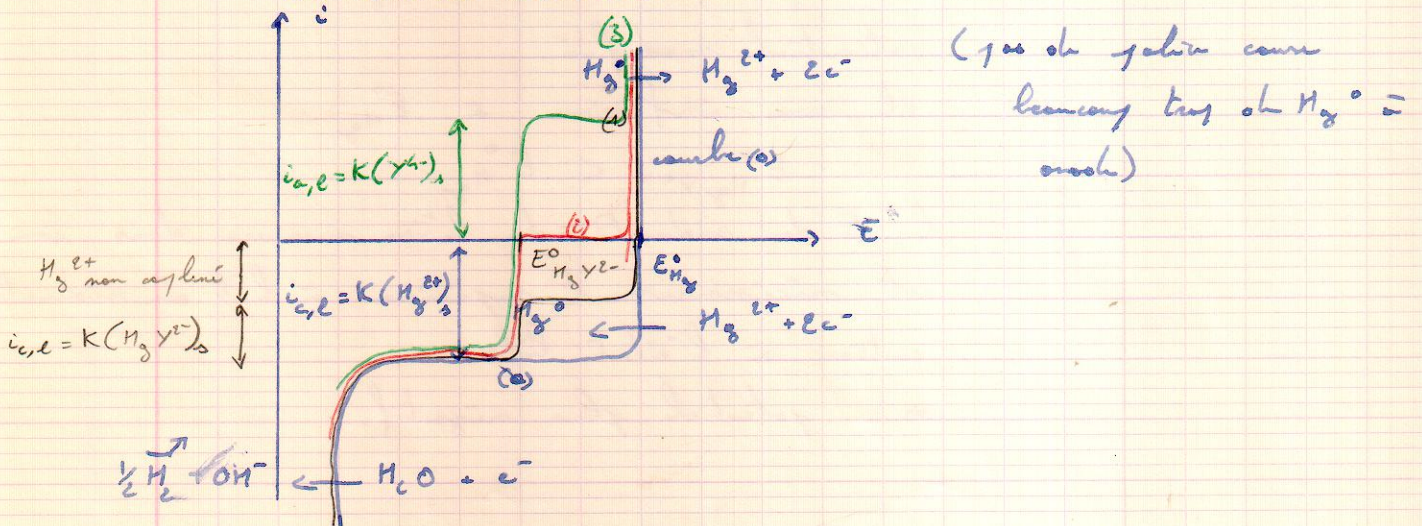
limite anodique et cathodique.



chq fois qu'il y a un effet à forte conc
 \Rightarrow limites.

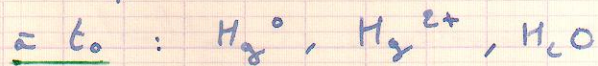
si on veut étudier \Rightarrow ne changer solvant.

+ évolution des courbes $i = f(E)$ lors d'un dosage
 dosage H_2^{2+} par EDTA (Y^{4-})
 en milieu alcalin.



on utilise un électrode de Hg^0

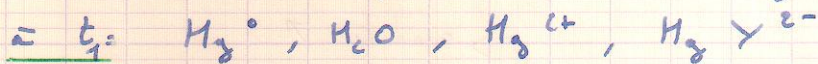
- On analyse au cours du temps quelles sont les espèces en solution.



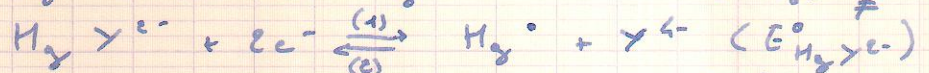
soit Hg^{2+} peut subir la réduction (si potentiel d'éc. faible), ou Hg^0 peut subir l'oxydation.

du côté anodique, oxydation de Hg^0

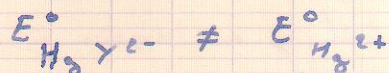
" cathodique, réduction de Hg^{2+}



quelles sont les réac θ selon avec H_2O en constante



réac θ qui ont lieu à la surface de l'électrode.



avec (2) oxydation du métal en présence du complexant EDTA.

\Rightarrow réac θ fortement déplacé vers la gauche.

le produit de cette réac θ est immédiatement complexé, défiant de conc.

\Rightarrow l' E_q déplacé vers la gauche.

potentiel modifié.

il sera inférieur à E_{Hg}^0



l' E de réac θ de l'ion mercure dans son complexe est nécessairement inférieur à l' E de réac θ de celui à l'état libre.

\Rightarrow potentiel plus négatif.

à t_2 : pt de E_q du dosage, moment où subst à doser est exactement complexée

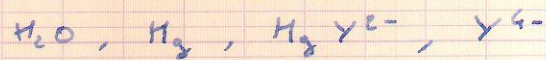


sur courbe (e)

le galvan cathodique disparaît, il n'y a plus de Hg^{2+} libre.

à t_3 : après pt E_q .

on ajoute excès de EDTA .



Y^{4-} molécule org, aucune propriété redox, incapable à ox en sol de condi \ominus habituelle.

espèce non électroactive.

EDTA^{4-} est présent de réact \ominus redox



Rx redox et ox de l'électrode en présence de EDTA .

on parle au potentiel $E_{\text{HgY}^{2-}}^0$

les substances réagissantes sont soit Hg^0 et Y^{4-}

il y a une espèce qui diffuse \rightarrow i \ominus , pas Hg^0 car électrode, c'est donc Y^{4-}

galvan \rightarrow espèce joue le rôle de facteur limitant : celle qui est à la plus faible conc.

$$|\text{Hg}^0| = \infty$$

$$|\text{Y}^{4-}| \text{ finie.}$$

Y^{4-} capable de se combiner avec ions Hg^{2+}

la perturbation l' E_q redox du couple mercure.

incidence sur courbes $i = f(E)$.

courbe analogique due à Y^{4-}

peut être enregistré au cours de la journée.

renseignements :

quel $c=0$ de la région : qt équivalent.

méthode indicatrice.

d'après hauteur : consommation en mercure.

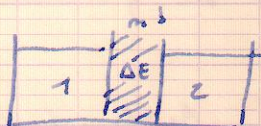
electrodes
à membrane sélectives
aux ions.

I introduction.

dispositif EC constitué d'une mb sensible + on - spécifique
d'un espèce à la surface de laquelle s'effectue un
échange d'ion + on - spécifique d'un ion donné.
= sélectivité.

avec ΔDDP ΔE entre les 2 faces de la mb.

à condi \O $c_1 \neq c_2$ pour l'ion.



si c_1 connue, la mesure de ΔE
permet connaître c_2 .

historique:

• halow 1905

mb immergée de 2 sol. même E.

effet obtenu avec mb de verre. à origine electrode
pH de verre.

de pH à zone alcaline > 10 , on commet des erreurs.

erreur connue appelée erreur alcaline due aux

ions Na^+ et K^+ présents de la milieu. ces

cations ont un comportement voisin de la mb de verre.

ions interférents.

• Leuzgel 1936.

ces mb ont une sélectivité vis-à-vis proton, Na^+ , K^+

q⁻ est capable de modifier un force^o conjoi^o
vau.

si ajout $AlO_3 \rightarrow$ silico aluminata \rightarrow électrode Na^+
on ajuste la sélectivité.

• Circumson 1957

(physiologiste).

étudieait passage de Na^+ K^+ de la région animale
intra et extra ϕ .

mb vivantes, ϕ .

théorie de circumson, capable d'expliquer les
transfert ionique à travers membrane quel mb.

• Frank et Ross (1966)

mb avec monocristal avec fluorure de lanthane
La F_3

en la plongeant de solut^o de fluorure.

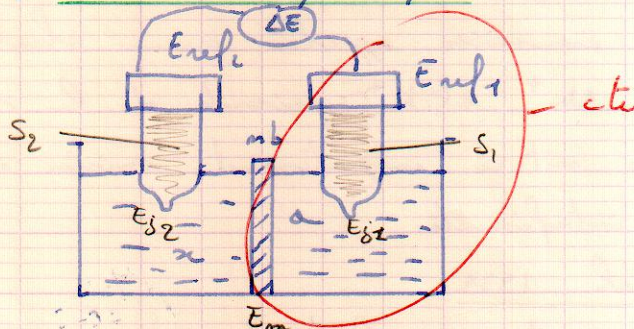
électrode à fluorure.

plus tard, on immerge $AgCl$, précipité de
la mb. électrode à Ag ou à Cl .

mb liquide: la mb élément mince rempli
d'un liquide échangeur d'ions. (ex: dosage K^+
de milieu biologique).

II méthodes de mesure des E de la mb.

+ schéma de principe.

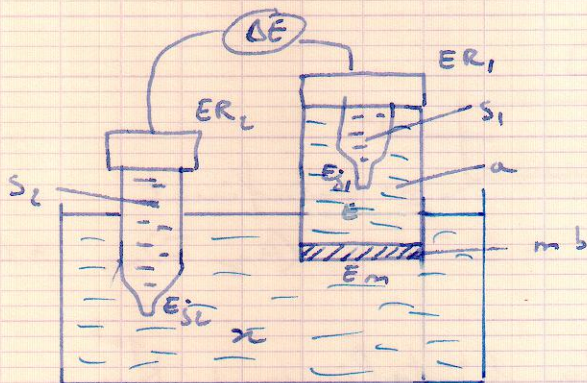


$$E = FEN = ER_1 + ER_2 + E_{j_1} + E_{j_2} + E_m$$

"pile de conc"

pratique: construct par commande.

le montage peut être simplifié.

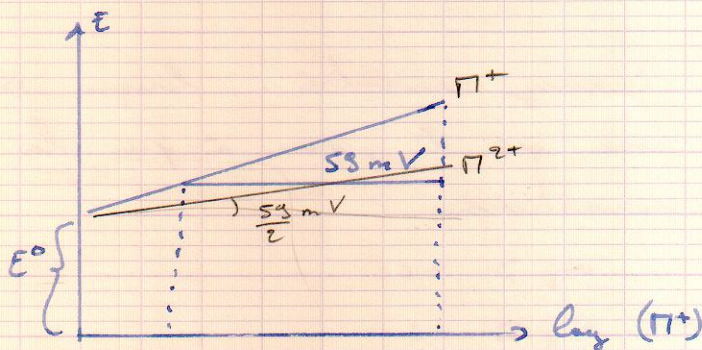


on arrive à $E = E' + E_m$

E répond à la formule de Nernst.

$$E = E' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{x}{a}$$

la fem = le log rapport conc
répond nernstienne à la conc des ions.



si cation de un trivalent
la pente est plus faible.

+ formule d'extension.

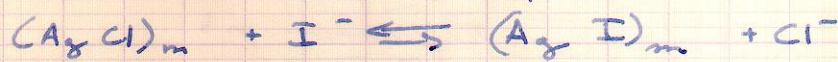
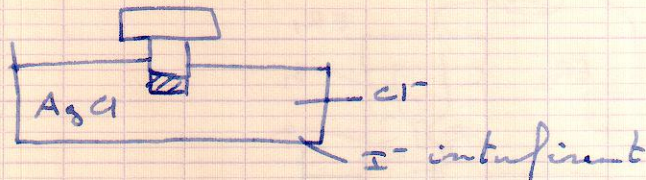
marche avec n importe quelle mb.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln (a_i + K_{c,i}^{pot} a_j)$$

K coef. potencial de selectivitate de l'electrod nis \bar{i} nis de l'ion i a grama de l'ion interfierant \bar{j}

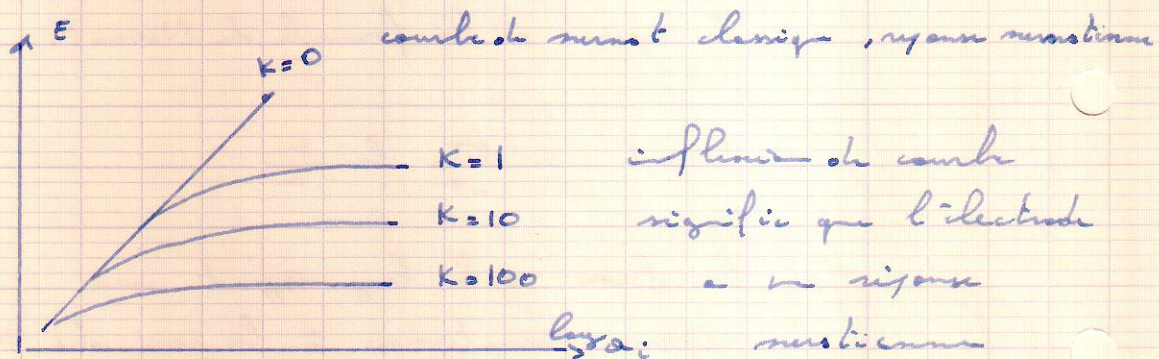
i : ion a meara.

\bar{j} : " q'interferat



mea chifara l'interfiera: K_{ij}^{tot}

la selectivitate de Cl^- q'interferat I^- .



Curva i avay concentra. l'ion interfierant \bar{j} a com q' \uparrow , q' a q' la rezona n' e' plus nerastioana.

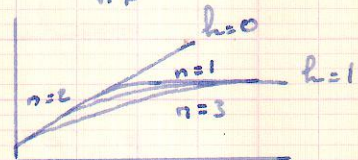
$$K=10, a_j > a_i$$

$$K=100, a_j \gg a_i$$

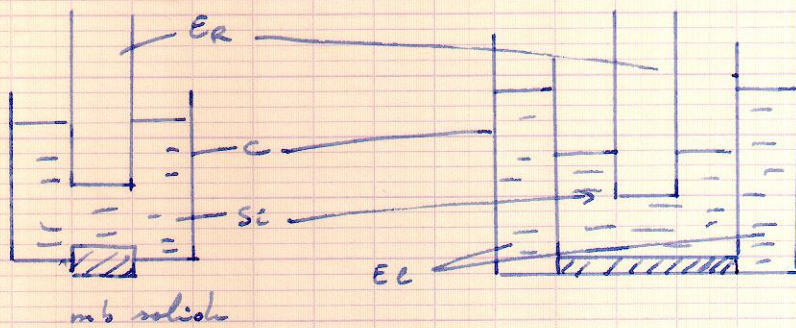
formula modifia: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_i^{1/n} + (K_{ij}^{tot} a_j^{1/n})^{1/n})^n$

q'ay explica

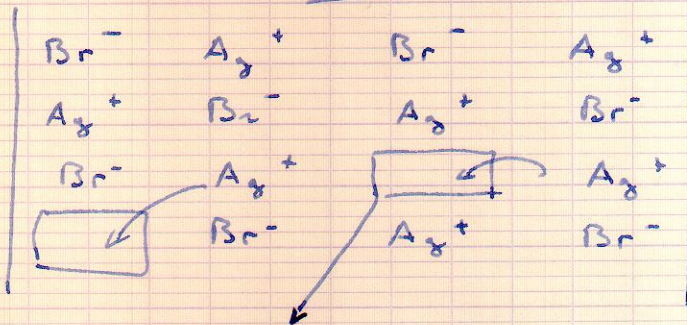
l'influenta: $K=0 \rightarrow K=1$



les 4 types d'électrodes à mb sélective aux ions.
 mb solide, mb liquide.



on peut le faire par un moyen de clastomier -
 capteur à hétérogénéité
mb.



la cause de la réponse : déplacement des ions.
 => transfert de charge entre les 2 mb.
 implique la réalisation du potentiel de mb.

de cas de l'halogénure d' Ag^+ :

$$K_{\text{Cl}^-/\text{I}^-}^{\text{pot}} = \frac{K_s \text{AgCl}}{K_s \text{AgI}}$$

des méthodes
de EC d'analyse.

méthodes en régime stationnaire $f(i, E, c) = 0$
" " " transitoires $f(i, E, c, t) = 0$ de
courant électrique, fonction temps.
en rég. stat. courant, observe phénomènes au gradient
de diffusion sont installés.
en rég. trans. dès q'on applique E, on mesure
i. mes. obtenue par que le gradient s'installe.

I méthodes indicatrices (de la conc).

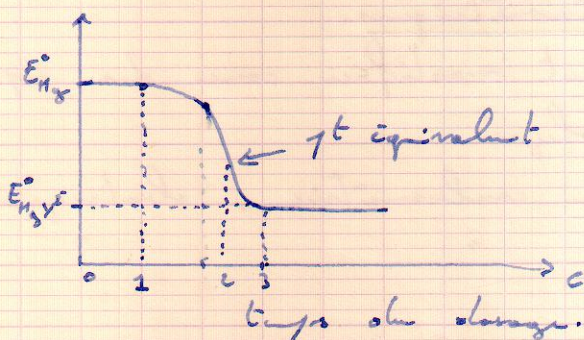
Heu celles qui mes. condit° de p électrolyse, il n'y
aura jamais modif. de la conc. des espèces en solution.
p électrolyse consomme très peu de produit.

+ si $i = 0$:

potentiométrie $E = f(c)$

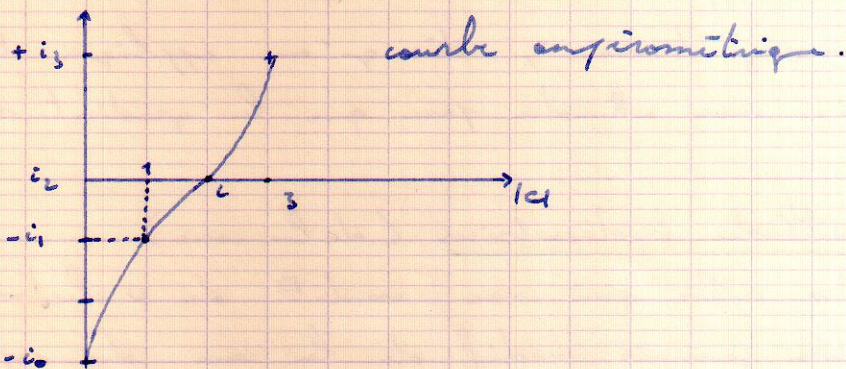
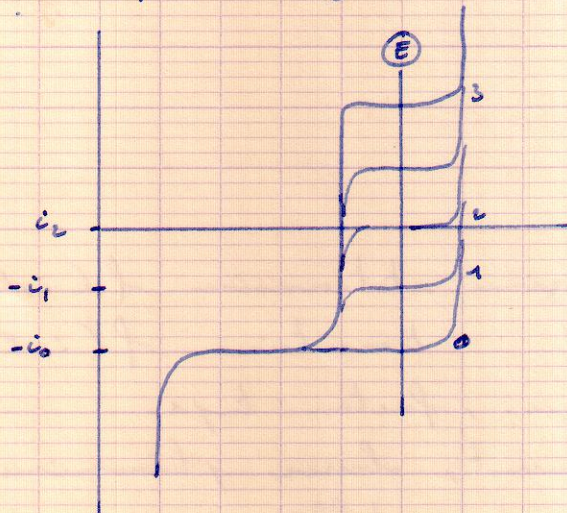
on évite de fixer $i = 0$ par exemple.

$E = f(c)$, observe à \neq temps du dosage la valeur
du potentiel prise par électrode de Hg.



+ si $E = ct$.

amperométrique $i = f(c)$.
(μ électrolyse).



+ si $|c| = ct$.

voltométrique $i = f(E)$
(polarographie).
voir chap précédent.

II méthodes titrimétriques.

passage courant modifie conc des espèces
= macroélectrolyse.

+ si $E = ct$ coulométrique, électrogravimétrique

+ si $i = ct$ " "

Méthodes.
potentiométriques.

$i = ct$

valeur imposée

on étudie $E = f(c)$

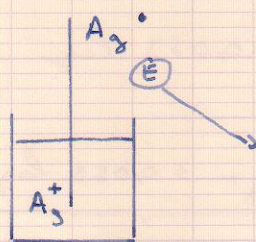
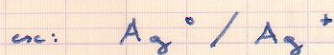
les potentiels sont reliés à la conc.
potentiométrie directe et indirecte.

I appareillage.

+ électrodes

mesure avec 2 $\frac{1}{2}$ piles, ΔE .

1^{er} type : métal / ion métallique.

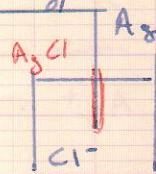


$E = E_{Ag^+/Ag^0}^0 - 0,059 \log \frac{(Ag^0)}{(Ag^+)}$

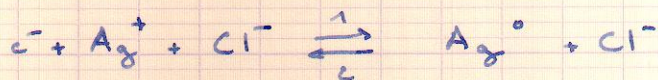
$E = E_{Ag^+/Ag^0}^0 + 0,059 \log (Ag^+)$

électrode indicatrice de l'ion métallique présent ds la soln. Θ .

2^e type : métal / sel insoluble du métal.



l'éq redox est la 2^e eq qui précède.
 formule Nernst modifiée, présente ion Cl^-
 ion interférant



il y a déplacement de l'éq, plus déplacé vers
 la gauche, car produit vers AgCl précipité.
 restant en la solution.

équation Nernst modifiée, on tient compte Cl^- .

$$K_{s, \text{AgCl}} = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-)$$

prendrait en compte Cl^- venant de la sol⁰.

$$(\text{Ag}^+) = \frac{K_s}{(\text{Cl}^-)}$$

→ eq Nernst

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0,059 \log \frac{K_s}{(\text{Cl}^-)}$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0} = \underbrace{E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0,059 \log K_s}_{E'^{\circ}} - 0,059 \log (\text{Cl}^-)$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0} = E'^{\circ} - 0,059 \log (\text{Cl}^-)$$

E'° : potentiel normal apparent du système.
 lorsque AgCl/Ag^0 mis en présence Cl^-
 agent précipitant de Ag^+

electrode sensible à l'anion précipitant la cation métallique.

2^e type: electrode au calomel Hg^0 / Hg_2Cl_2
electrode au $Hg_0, Hg_2 \frac{SO_4}{\downarrow}$

3^e type: inattaquable (Pt, Au).

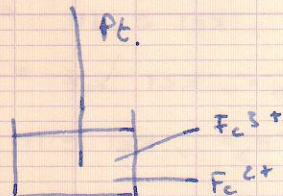
insensibilité de dissolu θ de l'electrode.

Pt, Pd, Au. métaux inoxydables.

conducteurs e^- .

mesure du potentiel selon d'un système présent en solution.

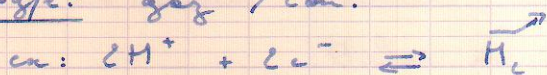
ex:



$$E_{Pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,059 \log \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})}$$

electrodes sensibles à e^- conc.

4^e type: gaz / ion.



electrode insensible à la conc θ selon.

voir $\frac{1}{2}$ pile à hydrogene.

Mes les electrodes répondent à 1 de ces 4 types.

• electrodes de ref.

qualités: potentiel stable, reproductible, peu sensible aux varia θ de température, durée de vie stable si elles sont soignées par i de constant importante.

fabrication: on maintient cte la conc ou activité de l'espèce de l'electrode.



ex: $H_2 / H_2, Cl_2$ me $(Cl^-) = ct.$
 $H_2 / H_2, SO_4$ $(SO_4^{2-}) = ct.$

en pratique: pratique et utilisation des solⁿ saturés.
 électrode ref $H_2 / H_2, Cl_2 = KCl$ saturé.
 me chose pour $H_2 / H_2, SO_4 = K_2SO_4$ saturé.

en face des K_s , on a des potentiels H_2 différents

$$E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{AgCl/Ag}, KCl = 0,1M = +0,288 \text{ V}$$

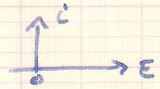
$$E^{\circ}_{AgCl/Ag}, KCl = 1M = +0,236 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{H_2, Cl_2/H_2}, KCl \text{ sat} = +0,25 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{H_2, Cl_2/H_2}, KCl = 1M = +0,28 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{H_2, SO_4/H_2}, K_2SO_4 \text{ sat} = +0,68 \text{ V}$$

pour:

obtenir le 0 de l'échelle des potentiels 
 électrode facile à miniaturiser $AgCl/Ag$.

• électrodes indicatrices.

les \approx électrodes mesurent des conc de tel ou tel ion en solⁿ.

$Ag^{\circ} \rightarrow (Ag^+)?$ pour électrode 1^{er} type.

$Ag^{\circ}, AgCl \rightarrow (Cl^-)?$ " 2^e "

cas particuliers:

↳ électrode sensible au proton.

$(H^+) \rightarrow pH$ métrie

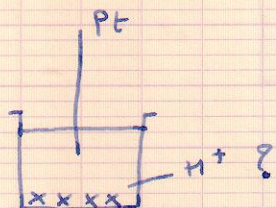
• 1^{er} électrode normale $\approx H_2$.

$$E_{01} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - \frac{0,059}{2} \log \frac{(H_2)}{(H^+)^2} \rightarrow pH_2$$

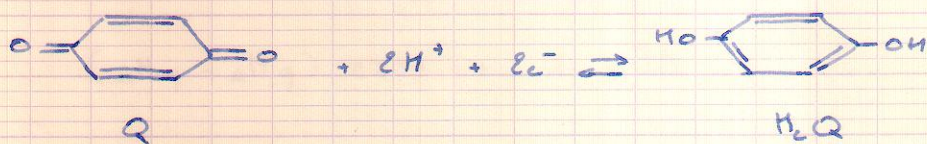
(= 0)

est une électrode de contrôle.

• electrode à la quinhydrone.



↑ quinhydrone = mélange équimoléculaire de
para-quinone et para-hydroquinone.



$$E_{\text{q}} = E^\circ_{\text{Q/H}_2\text{Q}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{(\text{H}_2\text{Q})}{(\text{Q}) \cdot (\text{H}^+)^2}$$

$$E_{\text{q}} = E^\circ_{\text{Q/H}_2\text{Q}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{(\text{H}_2\text{Q})}{(\text{Q})} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{(\text{H}^+)^2}$$

on a mit $(\text{Q}) = (\text{H}_2\text{Q})$

donc

$$E_{\text{q}} = E^\circ_{\text{Q/H}_2\text{Q}} - 0,059 \text{ pH}$$

donc $E = f(\text{pH})$.

utilisable de échelle de pH plutôt acide.

la p hydroquinone = ac faible qui peut subir

↳ équilibre de dissociation conjugué. $\text{p}K_{\text{a}} = \text{zone d'activité}$

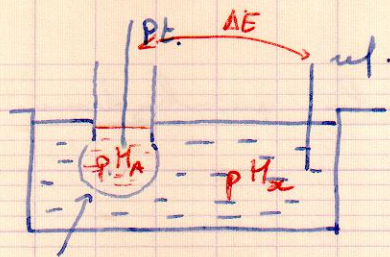


sur que O^- entre sujet redox.

• electrode de verre.

classé de la electrode à membranes.

mb = verre sensible à H^+ .



paroi de verre
mince.

mb: rigon & solut^o acide.

mb: paroi mince de verre.

$$\Delta E = K + 0,059 (pH_A - pH_x).$$

il y a une θ DDP ΔE entre 2 electrodes qui plongent
ds 2 solut^o acides rigonés par cette mb de verre.

on a fabriqué un pile de concentration.

même différence de conc et on \approx rigon.

si $pH_A = 0$

$$E = K - 0,059 pH_x$$

K est le potentiel d'asymétrie de l'électrode de verre
(nature verre, épaisseur, forme mb)

on étalonne ça en plongeant l'électrode de verre
ds 2 solut^o de pH_x connus.

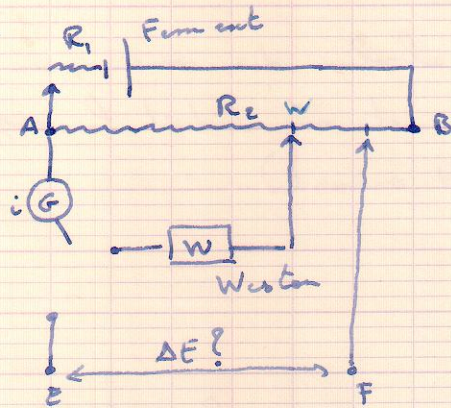


insensible aux syst redox.

La mb présente une résistance électrique. un
dispositif électronique permet de mesurer: le
 pH_{mitu} = volt mitu très sophistiqué.

+ dispositifs de mesure des FEM.

- méthode d'opposition (Poggendorf)



1^{re} étape

on étalonne R_2 par DDP

pour étalonner AB , on introduit le circuit externe avec FEM ext.

à ce 1^{er} circuit, on oppose le second avec 1 autre pile.

l'élément Weston est on connaît la FEM.

on fait dériver l'élément Weston avec opposition de la FEM ext

on positionne W sur R_2 . on règle FEM ext en jouant sur la fem ext.

FEM en opposition, égales

\Rightarrow annulation intensité i de les 2 circuits.

grâce au pt W , on a étalonné la résistance R_2 (si homogène).

2^e étape.

on oppose la fem à mesurer $E-F$ en déplaçant l'index jusqu'au pt qui aboutit à l'annulation de i (observé de Galvanomètre G) \Rightarrow on a ΔE .

valable pour mesures courantes, si choisies à haute résistance (et de verre) mes appareils anciens: voltmètres électroniques

à sont les pH mètre.

II potentiométrie directe.

principe : mesure absolue des conc, on plonge l'électrode de sol \ominus et on lit le rapport des formes red et ox. (rel \ominus normal).

ex: mesure (Ag^+)

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log (\text{Ag}^+)$$

$$E = 0,80 + 0,059 \log (\text{Ag}^+)$$

mesure de pH.

inconvénients : valable pour conc faibles : 10^{-4} M.

pour sol dilués : activité \approx conc

plus conc \uparrow : activité \neq conc.

méthode pas très précise. on mesure le 0,001 Volt

avantages : ne modifie pas la conc de la sol et sa comp \ominus .

surt à mesurer K_d et K stabilité complexe.

mesure potentiel selon.

III méthode : potentiométrie indirecte.

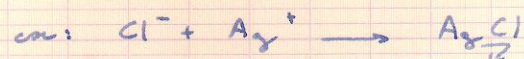
= titrage potentiométrique.

+ Rx

on suit le titrage et on mesure E.

on atteint le pt équivalent du titrage.

- Rx du titrage,



- à la surface de l'électrode indicatrice, c'est la Rx électrochimique.

Rx précipitation, titrages complexométriques, Rx titrage redox.

la Rx électrochimique consomme soit le produit de Rx, le réactif, ou le produit du titrage.

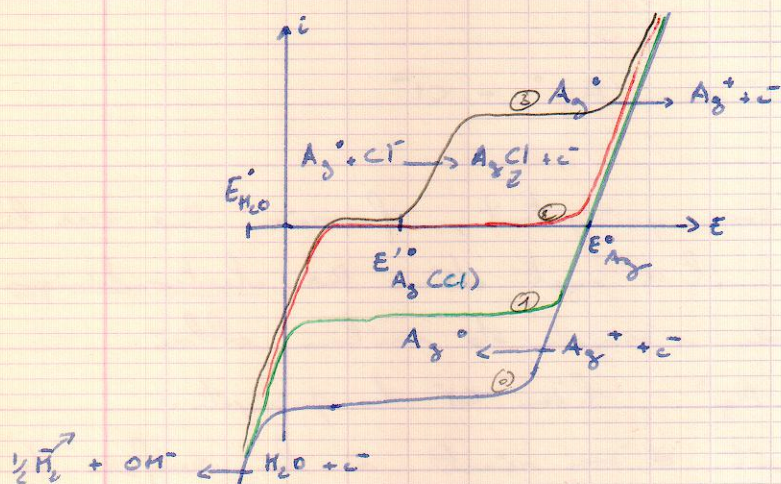
→ électrode + en - sélective.

la Rx électrochimique ne doit pas consommer l' $^-$ de 3.

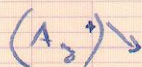
+ conditions expérimentales.



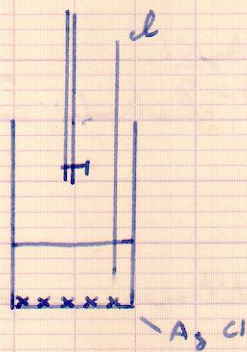
x courbes $i = f(E)$.



Ag^+ par Cl^-
el. indicatrice = Ag^0



est-ce que AgCl est électroactif?



il est = distance de l'électrode.

pas d'observé Rx impliquant $AgCl$. Rx chimique.

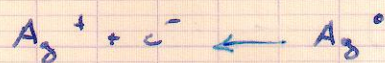
on pt E_q . (Ag^+) = 0, Ag^0 , $AgCl$,

②

lorsque pt E_q équivalent

t_3 : (Ag^+) = 0, H_2O , $AgCl$, Ag^0 , Cl^-

③



car Cl^- ion précipitant, favorise Rx vers la gauche. il s'agit d'une Rx electrochimique. l'électrode s'oxyde de milieu chloré.

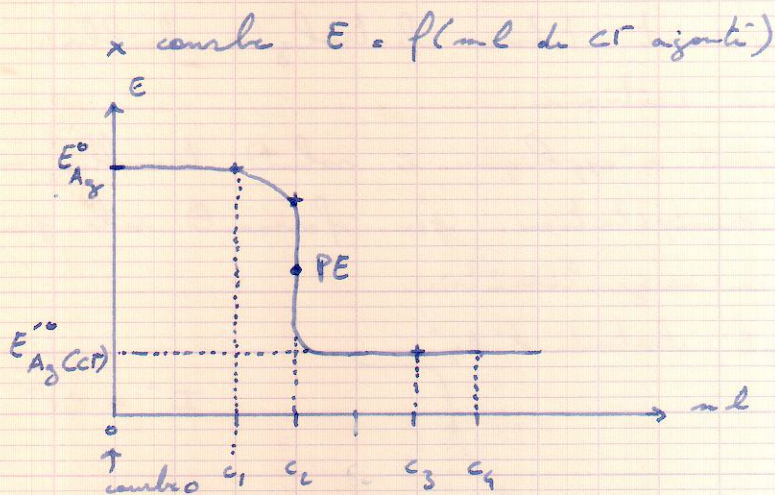
lorsque Ag^+ , l'ion Cl^- le précipite.

il s'agit d'une réaction à la surface de l'électrode.

car, due à quelle espèce ?

car, $e = K \cdot (Cl^-)$ car Ag^0 en conc. ∞ .

c'est l'étude préliminaire avant la mesure potentiométrique du dosage.



Hes les lectures x font sur l'axe des potentiels.

+ divers types de titrage.

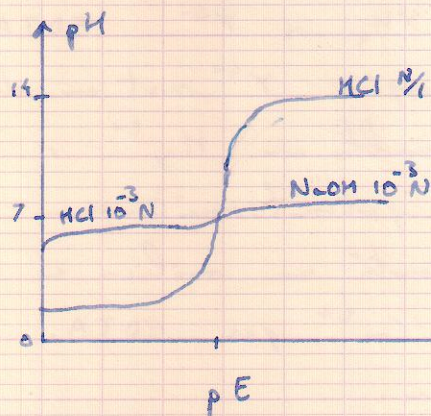
- potentiométric $i = 0$, meth classique.

meth de Pogendorf. potentiels en opposé, i simultanée.
mesure de E sur l'axe des potentiels. on mesure
des potentiels et équilibre.

applications:

→ titrage acide base (potentiométric) électrode de verre →
 E qui dépend du pH , $pH = f(\text{ml de base ajoutée})$
cette potentiométric peut se faire aussi bien de solvant
 H_2O que de solvants organiques.

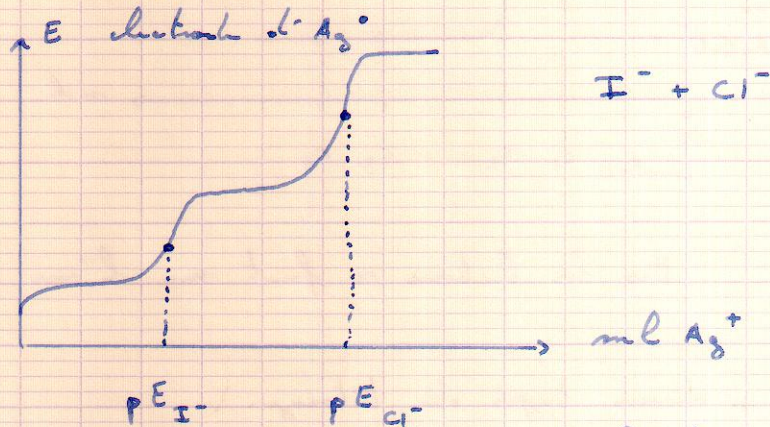
avantages: travail en solvant très dilués



indication coloré possible
par potentiométric, observé pE

pour titrer électrolytes faibles. ex:
ac. acétique.

peut s'appliquer à solⁿ troubles ou solⁿ colorés
→ précipitation. par formaⁿ solⁿ peu solubles.
ex: argentimétrie.



dosage différentiel pas réalisable avec indication coloré.

→ complexométrique.

formaⁿ complexe cation métallique. Ca^{2+}
↳ électrode Ca^0 , agent de titration est
EDTA. ac. éthylène diamine tétra acétique. (Y^{4-})
pour le Ca^{2+} , électrode? Ca^0 n'a pas
de propriété conductrice.

↳ utilisatⁿ des indications potentiométriques.

sys^t: $\text{Hg}_2\text{Y}^{2-} / \text{Hg}^0$

EDTA: $\text{YH}_4 \rightarrow \text{Y}^{4-}$ EDTA utilisé en milieu
alcalin, esp^{ce} Y^{4-} met en dosage.

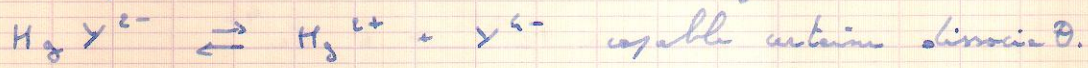
Y^{4-} combinable en Hg_2^{2+} , avec $\text{Hg}^0 \Rightarrow$ sys^t
indication potentiométrique.

il est ajouté en milieu à très faible quantité
si dosage Ca^{2+} par EDTA. électrode indicat^r à
au mercure.

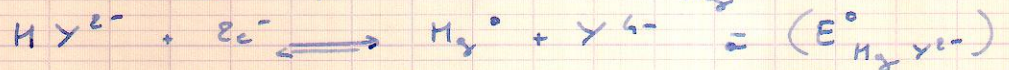
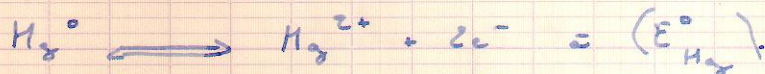
éto: $\text{Hg}^0, \text{Hg}_2\text{Y}^{2-}, \text{Ca}^{2+}, \text{H}_2\text{O}, \text{CaY}^{2-}$

Ca^{2+} est complexable, susceptible de se former avec $\text{Y}^{4-} \rightarrow \text{CaY}^{2-}$

l'origine de CaY^{2-} , vient de HgY^{2-} .



à la connaissance des Rx redox.



avec redoxO complex mercurique a lieu à potentiel caractéristique $E^{\circ}_{\text{HgY}^{2-}}$



red. du complex mercurique en présence calcium.

la 2^e Rx facilitée parce que au fur et à mesure libéré Y^{4-} réagit avec Ca^{2+}

nouveau E : $E^{\circ}_{\text{HgY}^{2-}(\text{Ca}^{2+})}$

la 3^e Rx se fait avec potentiel \neq , \Rightarrow absence 3^e palier de diffusion dont hauteur \propto $h(\text{Ca}^{2+})$.

chq fois cation non électroactif \Rightarrow indication potentiométrique.

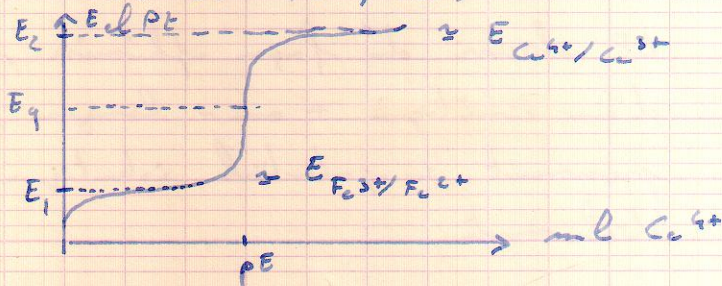
\rightarrow titrage redox.

en général formes red et ox substances ioniques, en solud.



Hes en excès sont en solud.

rec électrode indicatrice \rightarrow électrode inerte (Pt, Pol)



$$E_1 = \frac{b E_1^{\circ} + a E_2^{\circ}}{a+b}$$

a et b coef de l'éq. D.



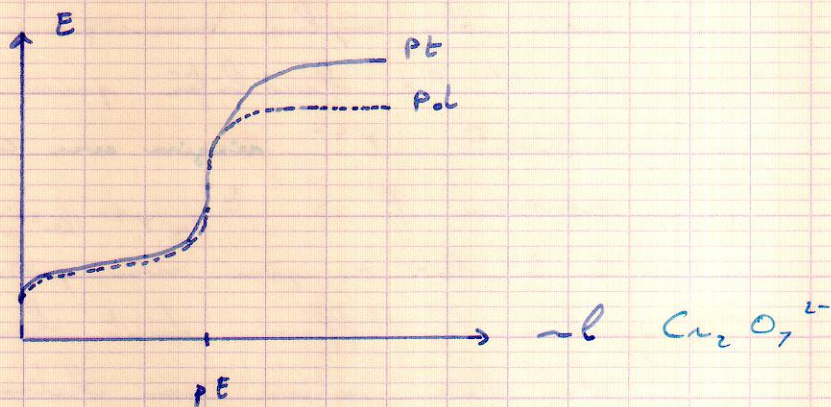
ds cet exemple $a=b=1$

lorsque $a=b$, courbe symétrique par rapport au pt équivalent.

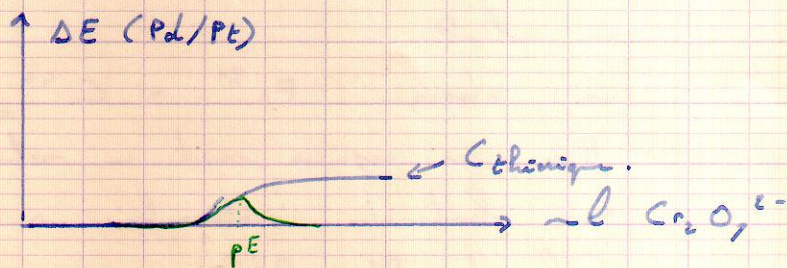
→ divers types de pot. $i=0$.

• à 1 électrode indicatrice. (voir + haut)

• à 2 " " " "



le potentiel final avec le Pd plus bas que pour PE. observe la diff de E en reliant les 2 électrodes.



DE observé de façon chimique, elle ne résulte que d'une cinétique + en - longue, les 2 électrodes prennent le potentiel identique, celui du dichromate.

courbe en cloche \rightarrow pE. tach = cel indicatrice.

le syst redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}^{\text{VI}} / \text{Cr}^{\text{III}}$

est le syst redox lent, irréversible.

le plus sot on force on est red par la \rightarrow complex \O moléculaire (oxygène / non oxygène).

on ne observe qu'à cath \O d'air le syst lent

\rightarrow cinétique électrochimique.

avantages : simplicité, méthode ingénieuse.

+ potentiométrie = $i = 0$, non nulle.

qd syst lent implique de dosage, les électrodes qui plongent de solut \O ont un certain lentem pour prendre le potentiel de la solut \O .

les courbes communes, pE appréciable avec retard.

les potentiels sont lents à s'établir sur l'électrode.

si très faible i , cette lentem est corrigée.

avec $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

tétrathionate / thiosulfate.

pas de complex \O moléculaire, sont des syst lents.

\rightarrow potenti. à i imp \O à 1 électrode indicatrice.

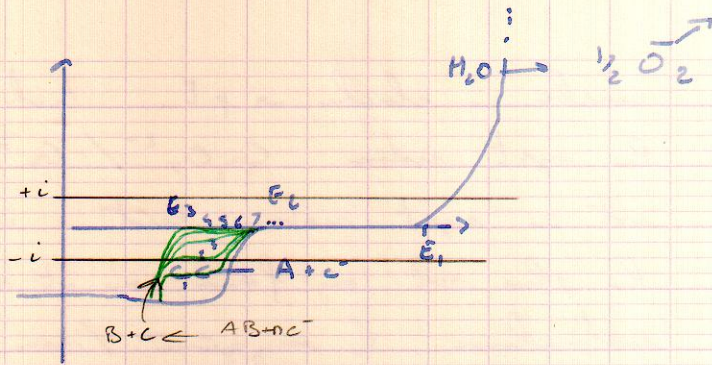
\rightarrow dosage A (redox) par B (non électroactif)

el ind + el de ref ou 2 el ind. (catt 1 = E = cath 2).

A est oxydant.



courbes $i = f(E)$



un cours de charge, enroulé en.

$t = 0$, vol A, polar diminue qd t P.

B non électroactif \rightarrow non détectable.

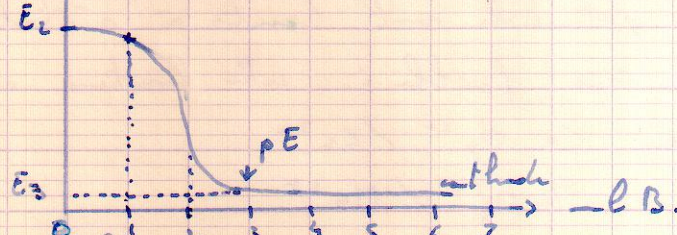
on ignore les certains valeurs de i , $+i$ et $-i$

de anode $+i$

de cathode $-i$.

↳ courbe potentiométrique $E = f(-l O)$.

E_1 anode. fin.



observer intensité Θ croît de $-i$ $+i$.

on suit rigoureusement potentiel qd t anode.

on lit sur $+i$ horizontal. \exists l seul intensité Θ pour toutes les courbes. elle permet H₂ par \approx γC .

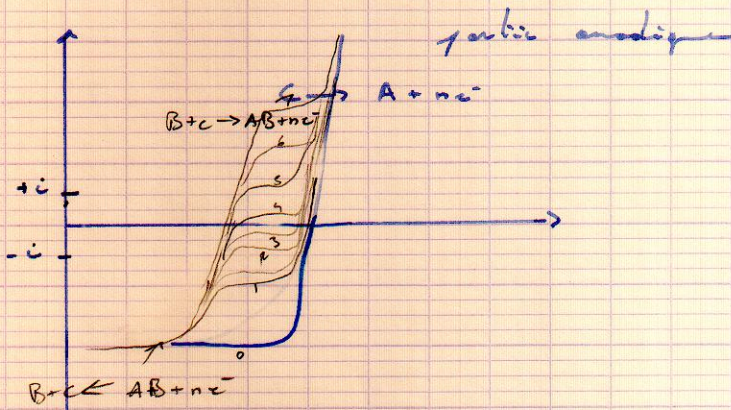
↳ pE : on γ t A, où il n'y a plus de plus de plus de diff pour A.

erreur par étalonnage, on apprécie pE très tôt / γC mille.

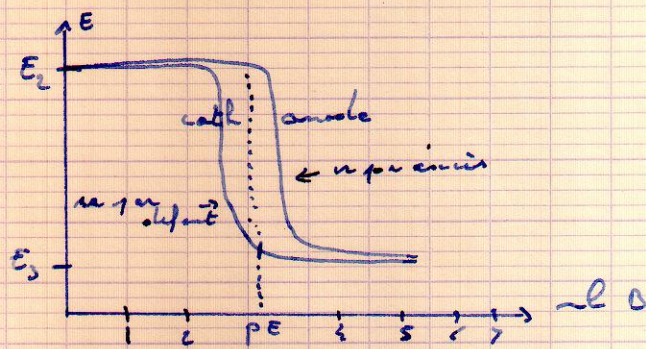
inconvenient majeur : observer Θ avec erreur par étalonnage.

Remède: \rightarrow valeur de i imposée. pas bon.

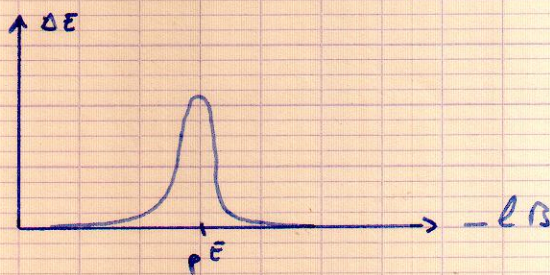
→ prob. \bar{c} à injecter et e à extraire indépendamment.
 ajout de milieu de l'énergie chimique C en excès.
 forme réduite de A .



les c < $5 \text{ } \mu\text{M}$ on voit plus confusément avec $i = 0$



→ met E anode puis E cathode.



méthodes amperométriques.

$$i_p = f(c_0)$$

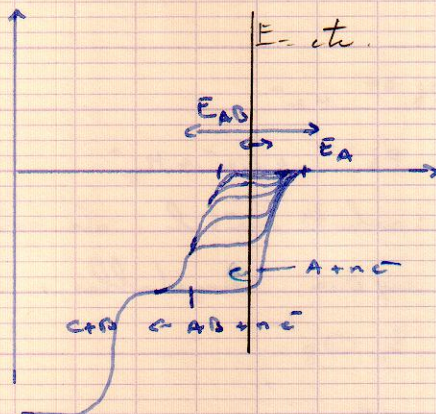
$$E = \text{cte.}$$

$E = \text{cte.} \Rightarrow$ potentiostat.

— fonction — réalisant une polarisation à $E = \text{cte.}$

I conditions expérimentales.

+ choix de E de l'électrode indicatrice.



loi de Fick: $i_D = K (c_0 - c_{el})$

sur la zone $E_{AB} - E_A$ pour mesurer i en fonction de E . si on mesure i à E_1 , Δi très faibles.

$i_{D,e} = K c_0$ même i de polarisation sur gelée diffusion oxygène A . à ce moment, i présente grad. varia. θ .

+ usage d'électrolyte indifférent $\Rightarrow i_H = 0$.

+ choix électrodes.

1 ind. + 1 ref., ou 2 ind.

électrodes de petite surface pour mesurer les courants relatifs.

II oxygénation à l'él. ind.

la $E^0 =$ él. de ref. intitulé à utiliser le \rightarrow jeu de la table qui a permis à trouver $i = f(E)$.

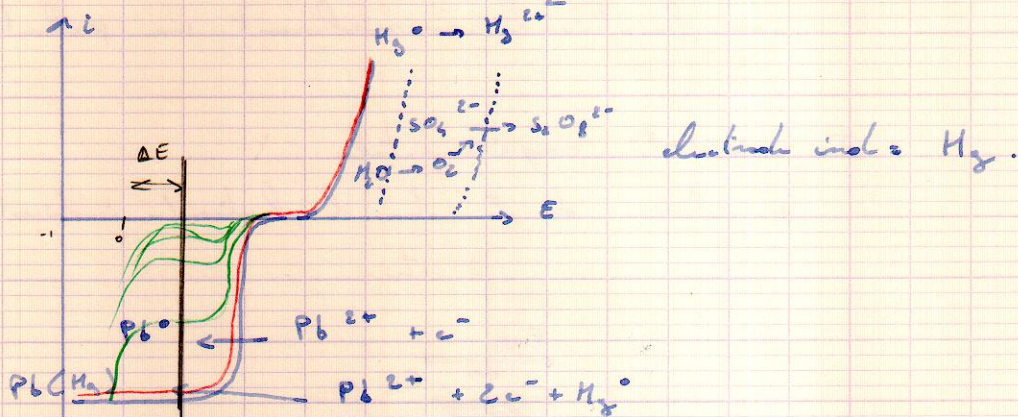
$\Delta E =$ cte entre ind et ref à l'aide de potentiostat.

trouver $i_0 = K C_s$.

+ \neq types de courbes.

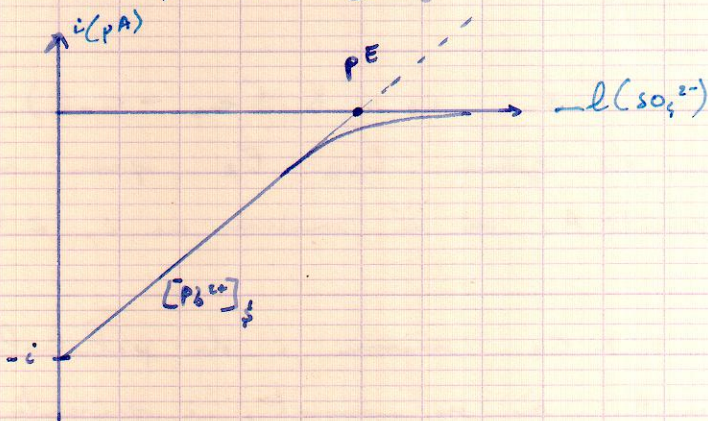
1) l'oxygène électrochimique à l'él. ind. réactif titrant non redox

ex: Pb^{2+} par SO_4^{2-}

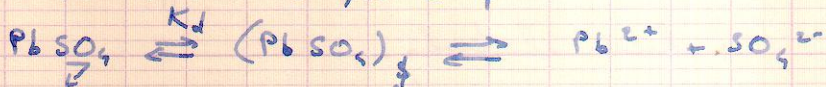


amalgame : sol Θ métall de solvant qui est un métal

oxy. de Θ : espèces oxydables : H_2O^+ , SO_4^{2-} , H_2O



i ou s normale par à pE .

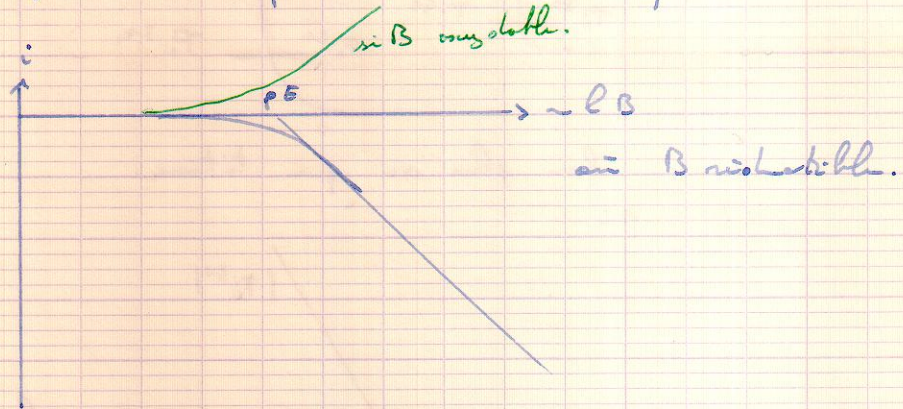


raisonner pE , sol pour $PbSO_4$, mais pas

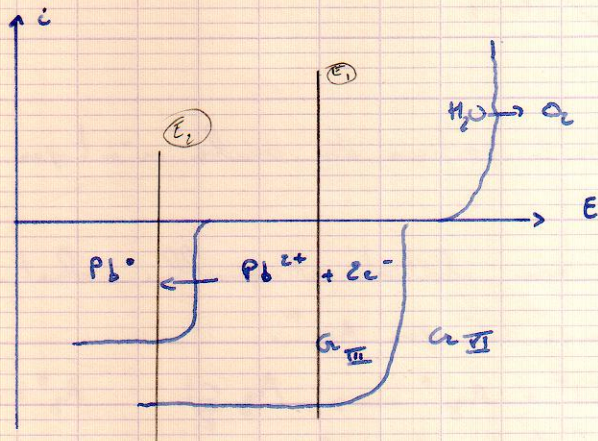
Pb^{2+} en sol. $\rightarrow i$.

lorsque $pE > pE$, excès de SO_4^{2-} , \Rightarrow seul
 ion \ominus , insoluble $\ominus Pb^{2+}$.
 si $pE < pE$, \ominus cumule.
 cette inflexion ne cause pas d'erreur de dosage.
 suffit prolonger droite pour trouver intersection.

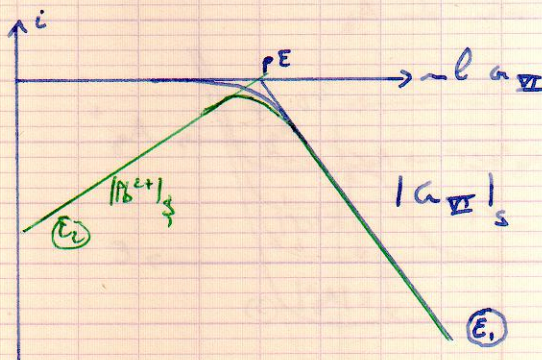
2) le réactif est électroactif.



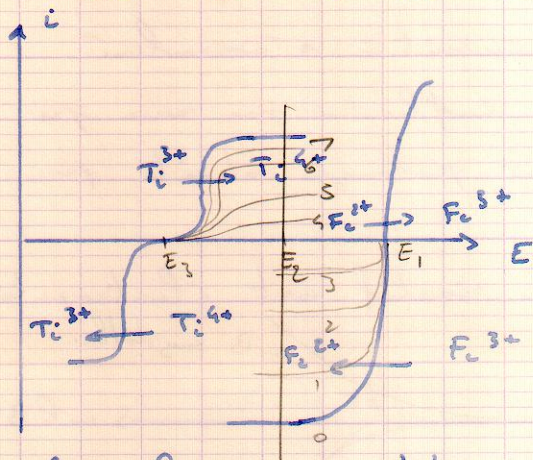
3) $c_{ox} \bar{a}$ donné et réactif H sur les 2 électroactifs.



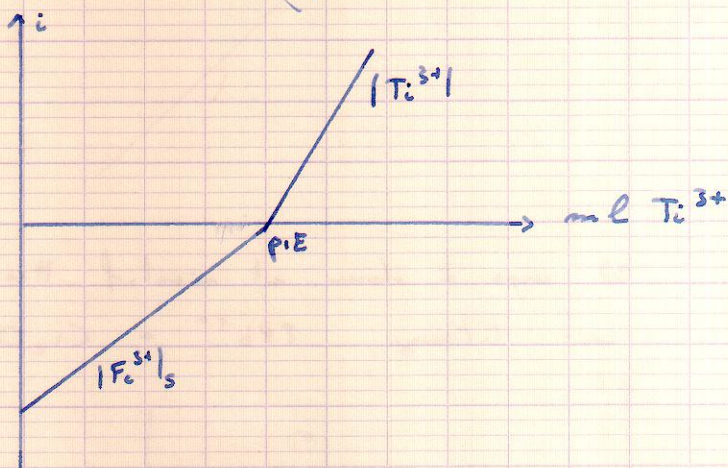
E_2 : Pb^{2+} et Cr_{VI}
 réduction.



4) i change de sens au p. E.

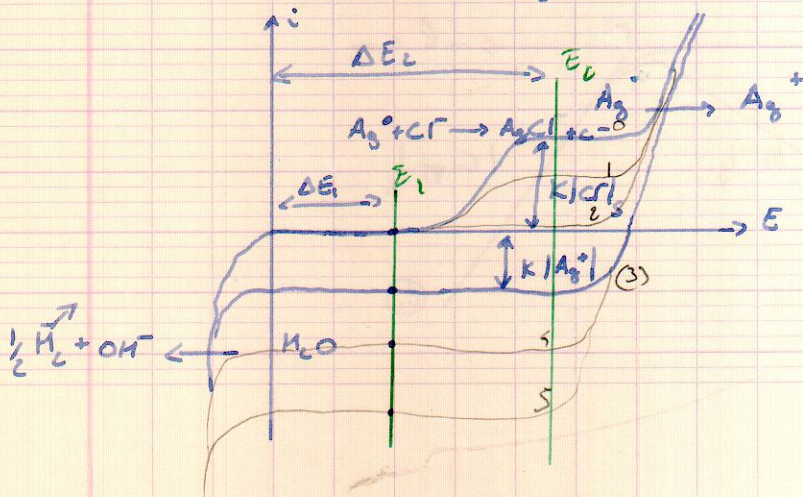


les plus au que titane.



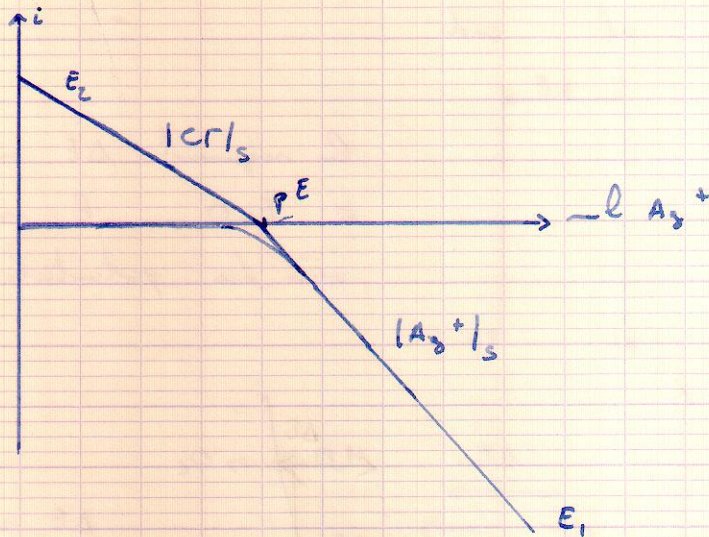
les 2 parties de courbe ont la même pente.

5) avec électrode saturée. élect. soluble.



pour ces réactions, laquelle est limitée ?

rép: Cl^-



+ domaines d'application.

mise en évidence pE

de titrages par précipitation. Ag^+ Pb^{2+}

de dosage par complexométrie. par EDTA, Ni^{2+} par diéthylamine
 Cu , Co , Pb par le nitroso β naphthol.

Les courbes présentent des limitations. Les i sur ces courbes $\hat{=}$
 i limites. $i_c = k \cdot c \cdot s$

mais avec une vitesse qui a cours de titrage.

mais pas de Δ de V du soluté. si V varie

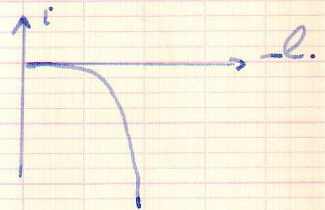
\rightarrow utiliser θ soluté réactifs concentrés.

si Cl^- par Ag^+

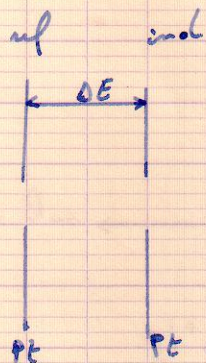
$$\underbrace{[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ M}}_{10 \text{ ml}} \quad \underbrace{[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ M}}_{0,1 \text{ ml}}$$

volume final au pE i_c même par ml, \Rightarrow portion
 linéaire sur courbe amperométrique.

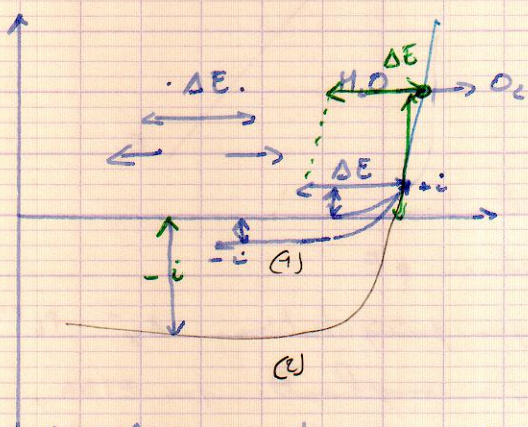
avec complexés p limités.



III amperométrie à 2 électrodes indicatrices /
+ principe.



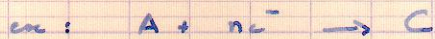
Le moment ΔE n'est plus stabilisé à $E=0$, il va se déplacer sur une des potentiels.



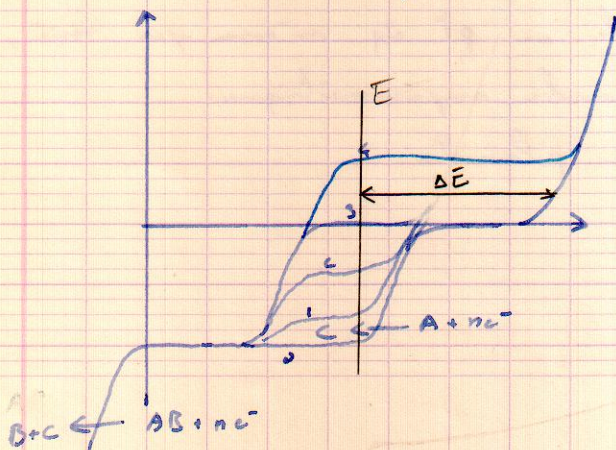
ΔE se stabilise chaque fois qu'il rencontre une courbe.

de la circuit en quasi Θ , i va passer. cette i à travers anode $+i$, $-i$ à la cath. volume unique. si courbe $i=f(E)$ inverse : ligne déplacement de ΔE pour que égalité $|+i| = |-i|$ soit respectée : ici ligne déplacement vers la droite.

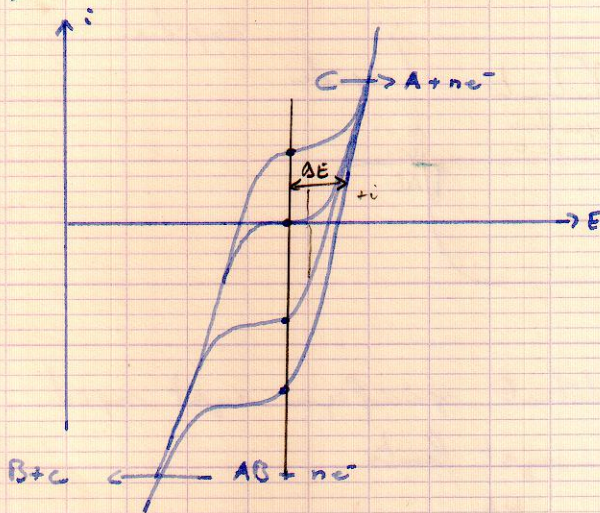
+ cas où 1 électrode est à $E = \text{cte}$.



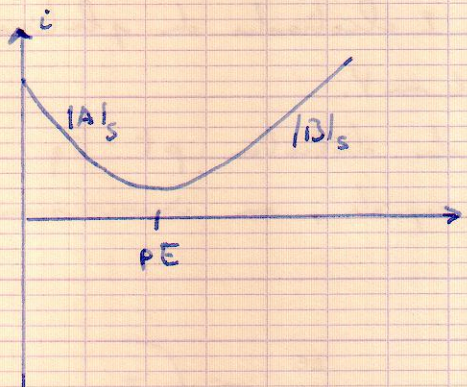
c'est le cas plus haut.



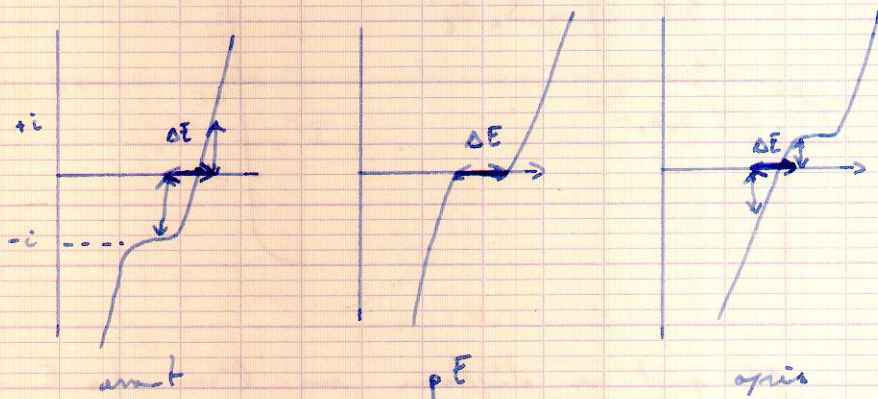
anode ne fonctionne comme une electrode de ref.
 + cas où la E et le sont indicatives.
 dosage mini. ce n'est pas soluble, mais C en concis.



La B sont dépendre des conc de A.



i ne change pas de sens.
 - lB valeur min à pE.
 c'est type la i electrode qui
 fait B avant et après avec anode
 et le long de dosage.



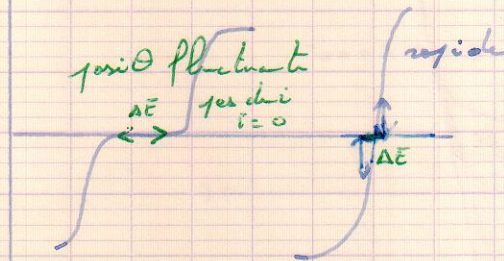
ΔE va vers la gauche.

+ cas particulier DSEP

Dead Stop end point titrage à arrêt sur "point final"

principe : entre 2 fils de platine ΔE très faible, 99 mV.

me détecte que les syst rapides.



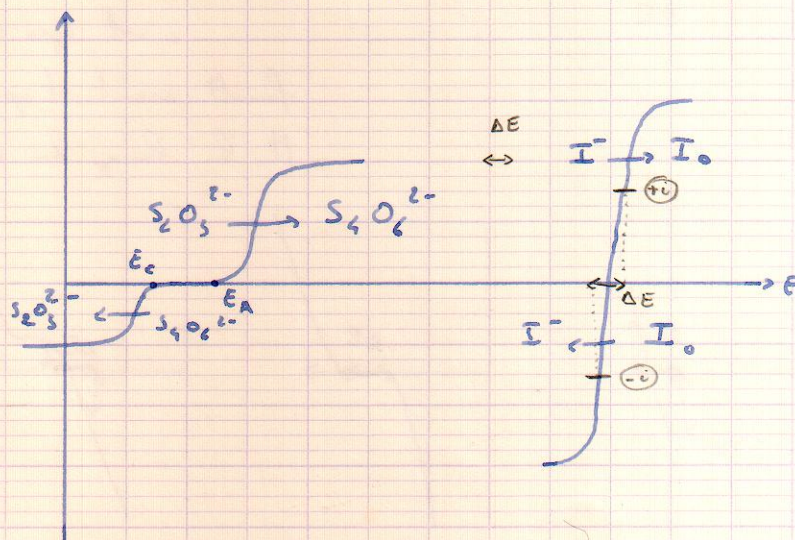
syst de détect spécifique syst rapide, on ne voit pas les syst lents.

ΔE choisi petit.

τ équivalent : $i \rightarrow 0$.

On emploie 2 électrodes de platine, avec un ΔE faible, 1 à 2 mV.

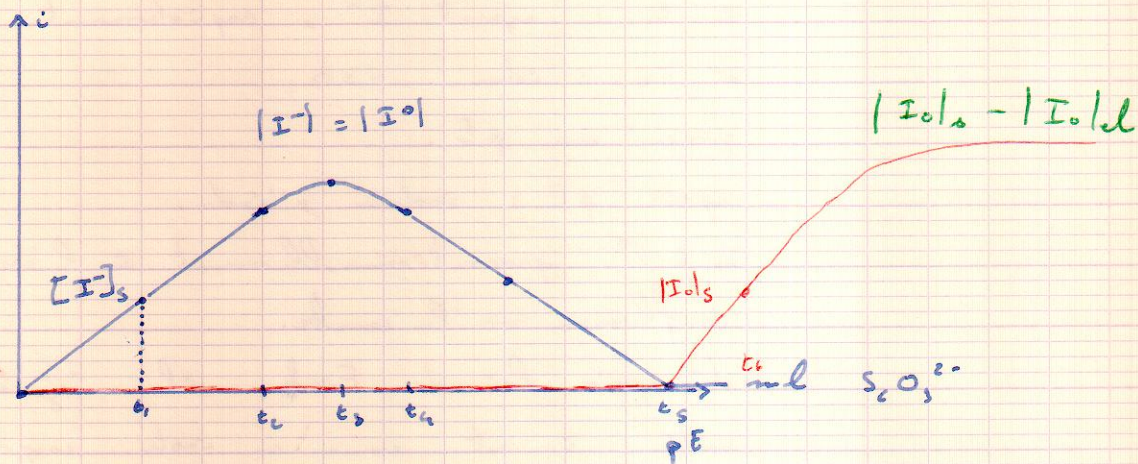
meth permet de détecter pt Eq. d'un syst lent par un syst rapide, au inversement.



ΔE peut se déplacer sur l'axe des E pour à ce qu'il y ait une telle $+i$ à anode $-i$ à cathode, (tel que $|+i| = |-i|$).

si syst lent : pas de partition privilégiée.

jamais on ne pourra détecter le syst tant de la solution.



- t_0 : espèce I_0 subit un red.
- t_2 "partie cathodique" de la courbe.
- pas de I^- → partie anodique n'ny est pas.
- $+i \neq -i \Rightarrow i$ nulle

• t_1 ; I^- , I^0

le syst rapide prend en solution.

i sera observé

par quelle espèce I^- , I^0 i sera limité?

elle est limitée par I^- .

le phénomène se poursuit. → t_2

• t donné, courbe décroît → passe à la cathode.

I^0 atteint max de conc.

le courant est gouverné par I^- et I^-

espèce limitante devient I^0 → t_4 → t_5

• t_5 : c'est le pt Eq. $i=0$.

si ajout $S_2 O_3^{2-}$: i reste nulle après t_5 .

t_3 est le $\frac{1}{2}$ pt équivalent.

dosage inverse.

titrer solution $S_2O_8^{2-}$ par I^-

*

à t_0 : $S_2O_8^{2-}$ en solution, pas de réaction $i=0$.

à t_1 : ajout I^- , rapidement transformé en I_2 ou I_3^-

à t_2 : solution $i=0$

jusqu'à pE .

après pE : iodure + iode.

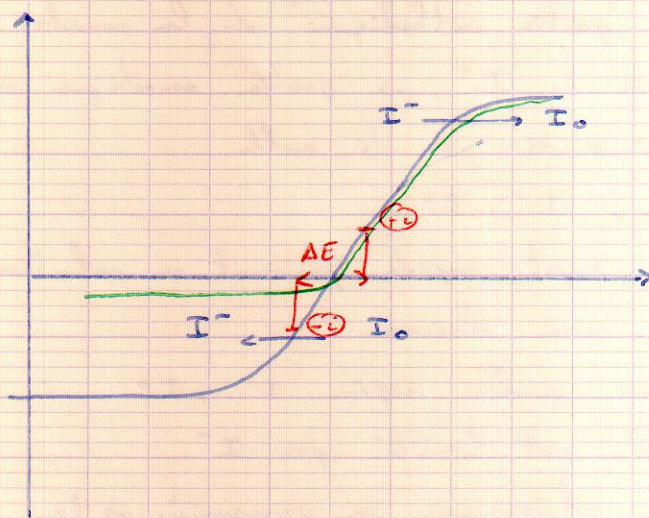
la i \uparrow proportionnellement à l'excès iode.

influence sur la courbe.

et après loi de Fick, il y a plus proportionnalité

entre i et c_{exc} en iode. expliqué par courbe

$i = f(E)$ expérimentale.



après pE , excès I_0 est très faible $|I^-|$. *

$i_{c,l} = k |I_0|$

facteur limitant : I_0

les i cathodiques sont des i limités, il y a proportionnalité avec c_{exc} $|I_0| \rightarrow$ portion limitante de la courbe.

lorsque excès I_0 très important, l'équation de Fick n'est plus égale à limite : $i_c = \frac{(|I_0|_s - |I_0|_e)}{d} k$

→ influence de la courbe.

méthode très utilisée, facile à faire (jeu de 2 pôles Pt, électrode Pt, et un pile de 1,5V → avec potentiomètre valeur ΔE très faible).

avantage : observer i très faible pA.
sans solution très diluée.
contrairement aux indicateurs colorés.

Polarographie (Voltamétrie sur électrode H_2).

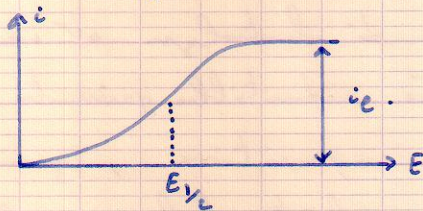
voltampérométrie

polarographie = voltamétrie sur électrode à H_2 mercure.

- renseignements qualitatifs

suivant i pour θ avec potentiel, donc quel syst. redox est en solution.

on apprécie le potentiel de $\frac{1}{2}$ vague. $E_{1/2}$



- renseignements quantitatifs.

$$i_{D,e} = k |c|.$$

I Principe

mis au point en 1922 par la technique Horvathky.

compte $i = f(E)$ en employant el de ref et el de ind. à H_2 .

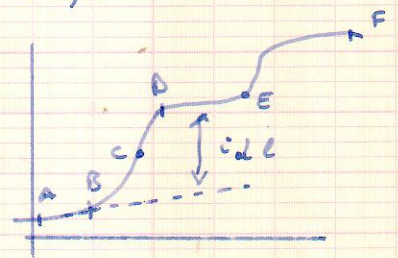
applique E croissant.

explorer avec des potentiels $0 \rightarrow x$.

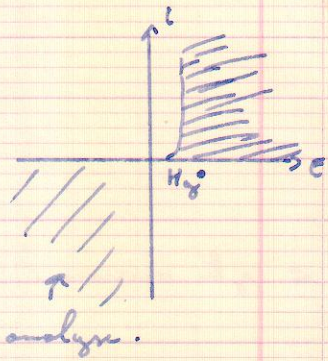
si chq. valeur de E , mesure i passant de circuit μ électrolyse.

+ compte $i = f(E)$.

travaux avec électrodes de Pt.



sont tracées avec convention polarographique.
 ces courbes sont fonction $-i = f(-E)$.
 le H_2 qui sert d'électrode est très facile à oxyd. pour $E \geq 0$, on a le Θ de H_2 \Rightarrow il n'y a plus moyen d'observer plus loin que $E^{\circ}_{H_2}$.
 on peut aller de côté \ominus des E .
 méthode s'effectue de potentiels négatifs.



+ segment AB.

$$i_r = i_p + i_c$$

i faible, légèrement incliné : constant, i variable. i_r , résulte de 2 phénomènes : intensité faradique = i d'électrolyse et un aspect quelconque de ses caractéristiques redutibles présentes de solution // et intensité capacitive, qui \uparrow (inclinaison) de q fois q \rightarrow fait balayer E , q \rightarrow fait varier le potentiel, la surface de l'électrode se comporte comme une capacité.

+ seg BCD.

$E \uparrow$, $i \uparrow$, de côté de temps, plus en plus de particules qui viennent s'électrolyser sur l'électrode \rightarrow déplacement charge $\rightarrow i$.

jusqu'à $D = i$ limite.

$D \uparrow$ de E tendrait à $\uparrow i$, mais facteur limitant intervient : c'est la vitesse de diffusion de l'espèce de nos (solution vers électrode.)

i est la vitesse polarographique ou onde polarograph.

+ si 2^e espèce = sol \ominus : 2^e vague polarographique.

II renseignements.

+ qualitatifs.

$$\text{si } i = \frac{i_{cl}}{2} \Rightarrow E_{1/2}, \text{ point C.}$$

potentiel tel que la $\frac{1}{2}$ conc en solut est dans électrolyse.

- conc: solut oxydante Ox

$$E_{cl} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Red|_{cl}}{|Ox|_{cl}} = \text{electrode.}$$

i = H pt concs égal: $i = K (C_s - C_{cl})$
loi de Fick.

par charge four.

$$i_{Ox} = K_{Ox} (|Ox|_s - |Ox|_{cl})$$

$$i_{red} = K_{red} (|red|_{cl} - |red|_s) \text{ le gradient est inversé car } |red|_{cl} > |red|_s.$$

or:

$$|red|_s = 0 \Rightarrow i_{red} = K_{red} |red|_{cl}$$

soit $i_{Ox} = i_{D,e}$ de Ox .

comme $|Ox|_{cl} = 0$ (galie de diffusion).

$$\Rightarrow i_{Ox} = K_{Ox} |Ox|_s$$

exprimons la conc i electrode en fonction de i et i_{Ox}

$$i = K_{Ox} |Ox|_s - K_{Ox} |Ox|_{cl}$$

$$\Leftrightarrow K_{Ox} |Ox|_{cl} = K_{Ox} |Ox|_s - i$$

$$\Leftrightarrow |Ox|_{cl} = |Ox|_s - \frac{i}{K_{Ox}} = \frac{i_{Ox} - i}{K_{Ox}}$$

de ~~un~~ : $|n_{red}|d = \frac{i}{K_{red}}$

l'eq de Nernst devient.

$$E_{el} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{K_{ox}}{K_{red}} \cdot \frac{i}{i_{ox} - i} \right)$$

potential de $\frac{1}{2}$ vague.

$$i = \frac{i_{ox}}{2}$$

$$E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{ox}}{K_{red}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{i_{ox}}{2}}{i_{ox} - \frac{i_{ox}}{2}}$$

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

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

de certains cas on a : Fe^{3+}/Fe^{2+}

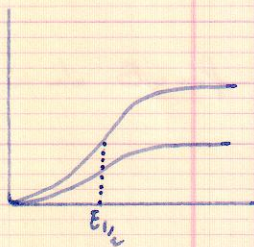
$$K_{ox} = K_{red}$$

$$\Leftrightarrow E_{1/2} = E^{\circ}$$

+ validité de $E_{1/2}$

$E_{1/2}$ peut changer suivant le pH du milieu.
suivant pour ionique.

type mes ajoutés relat suggère qu'on peut vérifier
que le $E_{1/2}$ n'a pas changé de valeur.



+ quantitatifs.

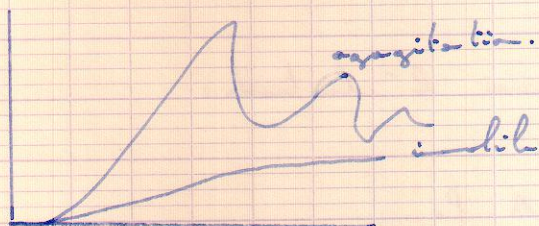
loi de Fick, limite de Fick.

$$i_{oc} = K \cdot (c)$$

si K connu, on peut chiffrer une espèce.

III conditions expérimentales.

- éliminer i_{pp} .
- intensité de migration = ajoutant un électrolyte indiff.
- ne pas agiter la solution.
- Q de matière oxydée = il par simple courant de convection produit par agitation θ .

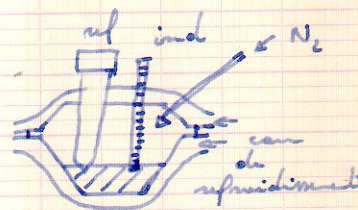
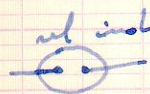


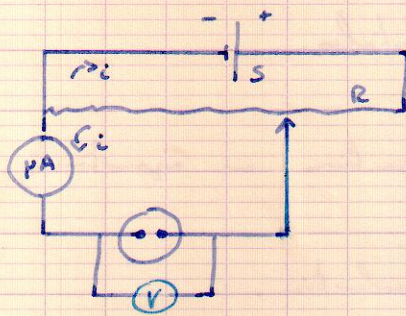
il ne faut pas agiter par tout moyen θ .

- solution diluée.
- moins la F de $Fick$ mes valable entre 10^{-2} et 10^{-5} Ω .
- employer des p électrodes, i faible, $I = nFA \phi$ pour faire le min électrolyse, ne pas charger c .
- éliminer O_2 dissout de la solution.
- vague polarographique O_2 qui passe et entre.
- balayage gaz inerte N_2 , stoppé après par enregistrer ment.
- choisir solvant et électrolyte support qui ne soient pas électrooxydables, en le savoir après le travail.
- c'est le pH qu'il faut prendre en solution.

IV appareillage.

- + montage électrique.
- cellule et électrolyse.
- réagit maintenu à $\theta^\circ C$ etc





μA = galvanometer.
 S = source current
 V = voltage.

I for measuring electrode:

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot f_0$$

$$n = \text{nb } e^-$$

F = faraday

A = area or surface of el

f_0 = flux of subst. that is displaced towards el.

I observed proportional to surf el.

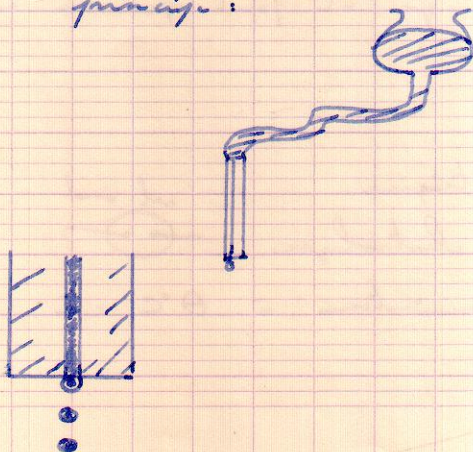
+ electrodes.

- de référence.

n^- importe quel type, la + constante = el ou calomel.

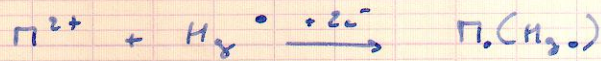
- indicatrice. el de H_2 ou H_2O .

principe:



réservoir H_2 qui alimente la
 fine capillaire en verre. qui
 ne diluée H_2 en face θ
 temps

quinones.

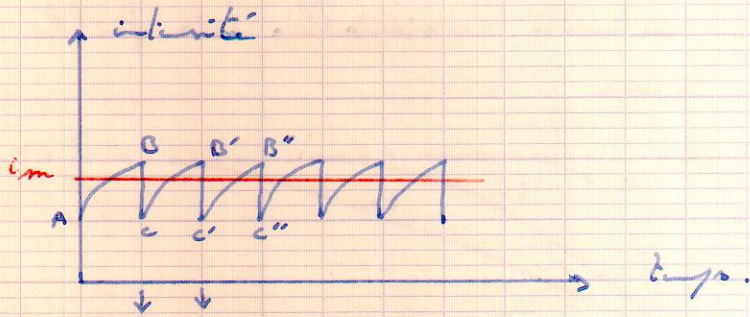


composé, amalgame.

soluble métall. de mercure.

au cours de la red., la gte sur contaminée par amalgame de Hg → change expériment. de cette él.

- ↳ éliminer chq gte sur t capillaire
- ↳ diluit de Hg.



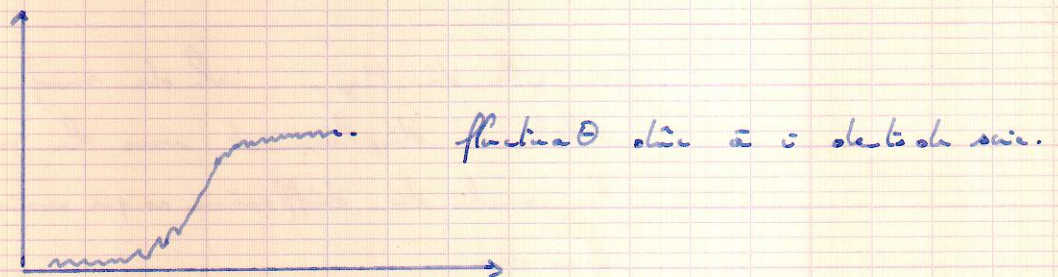
A B → i^T au surf. gte T .

gte = sphère en expansion.

au pt B, taille gte = max, se détache capillaire.

pt instab. court: $i \rightarrow 0$.

décrit prop. à c , se renouvelle gte se forme.



sur capillaire ait diluit négative.

avantages: les gtes sont de faible taille. très faible surface. champ E^{\rightarrow} très intense autour gte de Hg.

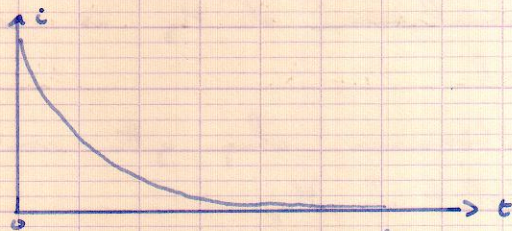
→ obtention d'un régime stationnaire.

sur le métal: maintien de l'hydrogène, H^+ s'électrolyse

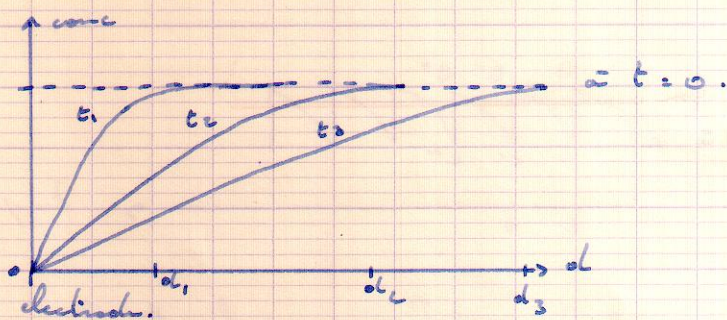
se résout à un potentiel plus négatif.

par rapport à el de surface fixe.

lorsqu'on fixe syst^{ém} à un el à surf fixe.
même i.



intensité résiduelle très faible.



Le gradient de conc, en particulier pour s^électrolyse
doit provenir du zone de gls - plus éloigné
de l'el. le gradient s'étend vers la solution.
de suite de temps, $\ominus \rightarrow \ominus$ particulier $\rightarrow i \rightarrow 0$

sur gth de H₂. el de surf mobile. la surface
subit un déplacement vers le sol^l.

la couche de diffusion n'est pas possible π
certaines.

\rightarrow limite à H instant i à valeur min possible.
phénomène \rightarrow surf gth $>$ phénomène surf fixe.

équation de Ilkovic.

$$i_D = \underbrace{607 \cdot n \cdot D^{1/2}}_K \cdot \underbrace{c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}_m$$

D = coef de diffusion = K

c = conc de la subst

m = masse de Hg diluée de suite temps de capillaire

t = temps de chute de la goutte de Hg.

$607 n D^{1/2}$: caractéristique subst.

$m^{2/3} t^{1/6}$: caractéristique du matos.

m en mg Hg/s

t en seconde

i en μA .

D en cm^2/s

sur Hg ces paramètres influencent le facteur $\theta^\circ C$.
avec thermostat à la ϕ .

i et électrolyse = $k i$, h.m.

peut servir à la mesure de z^+ , n , c , i .

limites d'utilisation.

côté anode : pas utilisable. Hg⁰ s'oxyde à $E = 0,4 V$

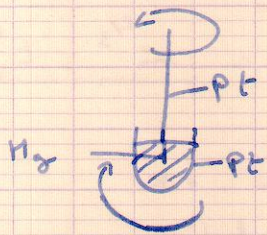
côté cathode : réduction solvant, on espère à forte conc, ni limite anode $-1,2 V$ à $-1,5 V$ suivant acidité.

— lin obéir $\rightarrow -0,0 V$, $-0,7$, ni NH_4^+
ou $R-NH_3^+$

lorsque étiole ox, pas gtt Hg.

avec métal inerte, le Pt. avec $i \rightarrow c$ vite \rightarrow mais

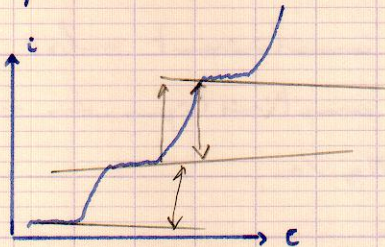
on fait tourner le fil de Pt.



electrode de Pt tournante.

II interpretation des polarogrammes.

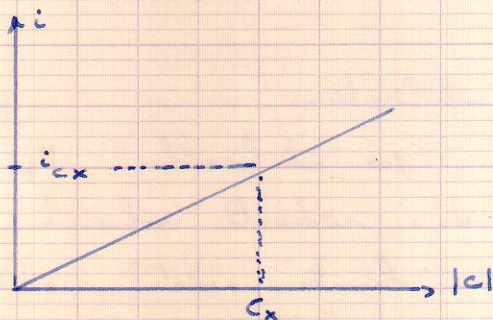
+ aspect.



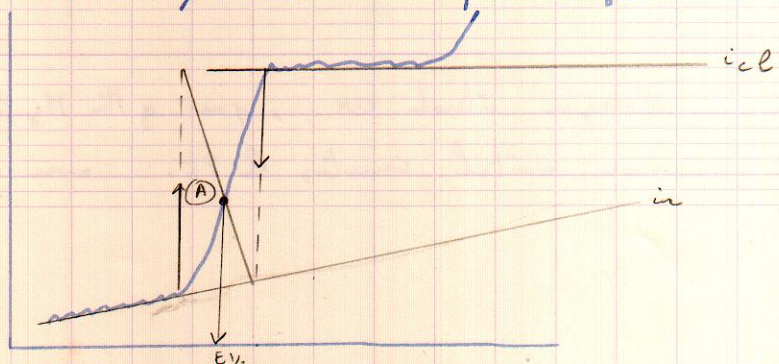
- quantitatif: déterminer i_{dc}
de certains cas faciles si parallélisme.

si pas parallélisme on mesure i au diluit on à la fin de la vague polarographique.

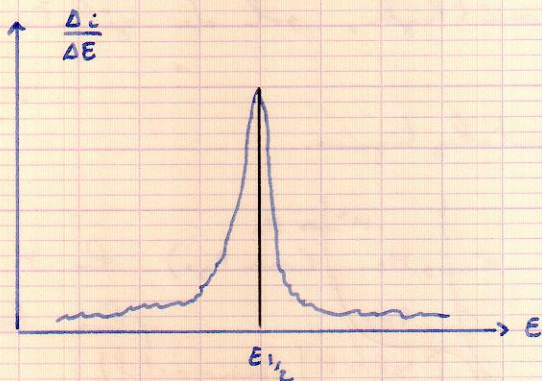
+ mesure de i_{dc}
suite droite d'étalonnage.



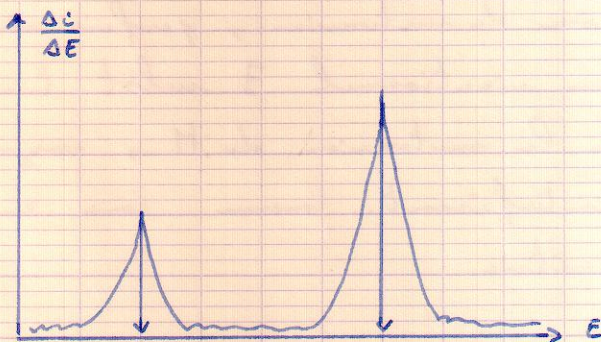
courbe: permet identifier syst uslon.



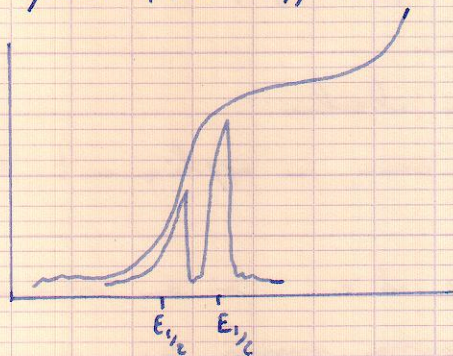
Ex syst de polarographie différentielle



lorsque 2 subst en solution:



peut faire apparaitre 2 regions polarographiques indépendantes.



+ regions particulières.

ou pour origine : artefact ou ph non électrolyse.

region à maximum



ph de surtension.

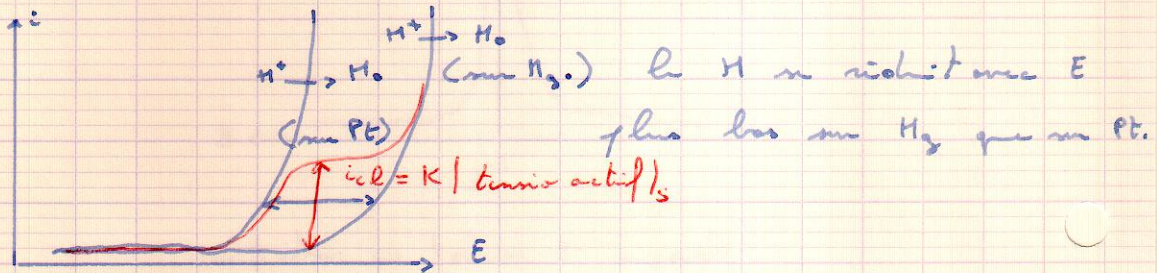
artefact due à phénomène d'absorption du produit et électrolyse.

comme modification comportement de la Hg. ph peut être plus "plate"

[Signature]

ajouté de l'agent tensio-actif, colorant:
 rouge de méthyle, sol de gélatine, du
 carboran.

• roques catalytiques.



phénomène de surtension, parfois annulé par ce que
 de milieu réactionnel \exists subst tensio-actives.
 annule la surtension de H₂ → roques catalytiques.
 agent interférant. même avec un tensio-actif →
 Tensamétrie.

III Applications de la polarographie.

+ même des conc.

- polarographie absolue.

même de conc en appliquant la loi de
 Ilkovic

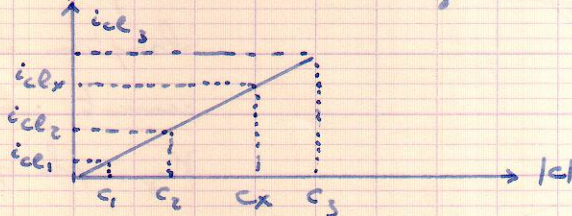
relation i_{cl} et c . si on connaît valeur d, t, m ,
 on pourra trouver c .

méth longue, on détermine H₂ les paramètres
 qui utilisent.

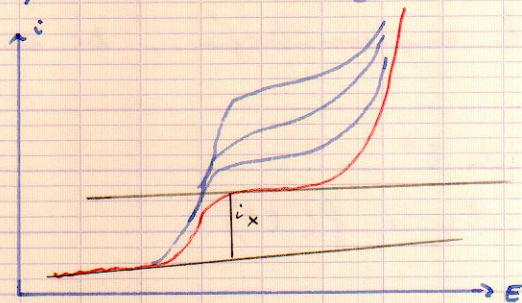
- polarographie relative.

comparé i_{cl} entre elles.

x droite d'étalonnage.



avec pour les traces, du travail de milieu électrolyt.
 si sol complexe. on trace polarogramme sur soln $\theta \times$
 puis on recharge. par ajout subst.



l'ich. de départ \times continué par le rajout.

\rightarrow sacrifice \times

\times meth de l'étalon interne

$x \rightarrow i_{ol}$

$x + C_0 \rightarrow i_{ol}'$

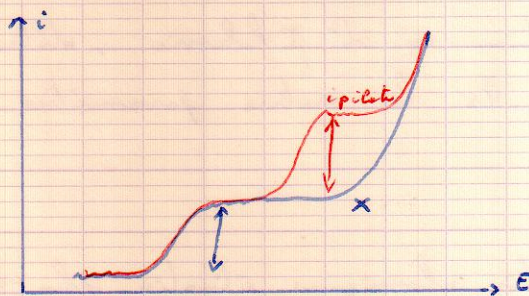
$$\frac{x}{x + C_0} = \frac{i_{ol}}{i_{ol}'}$$

meth précédente, avec 1 seul ajout.

l'échantillon de départ est sacrificé.

\times meth de l'ion pilote.

le subst servant à l'ich ne sert pas de subst à
 élève.



$i_p \rightarrow C_{ip}$, connaître lui de fiche.

l'ion pilote n'a pas même complexé avec x , on
 peut rajouter les mesures.

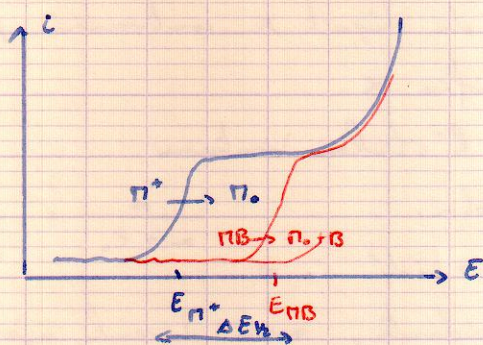
applicat° valable pour subst redox en red, pour subst
 électroactives ou non électroactives (capable réagir avec élect)

conc de 10^{-3} à 10^{-5} M.

+ titrage polarographique
= méthode enzymométrique, si on connait dosage.

+ mesure de E°
car $E_{1/2} = f(E^\circ)$

+ mesure des constantes de stabilité de complex.



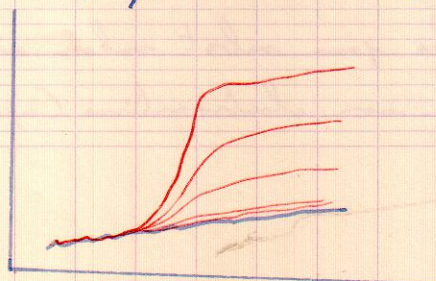
plus difficile réaliser in complexé que in libre.
 $\Delta E_{1/2} = f(K_{\pi_0 B})$

+ mesure du nb e- échangés : n
application eq de Ilkovic, déterminer n si on connaît H_0 les autres paramètres.

V. conclusion.

polarographie classique: étendue plus haute.

" modérée : à impulsion, à tension sinusoidale
surimposée, H₀ des méth de laquelle objectif est de réaliser
sans éliminer in intensité individuelle. on représente
limite pour échelle des dosages.



jusqu'à 10^{-7} M → 10^{-9} M

Coulométrie.

I Principe.

électrolyse totale, méthode de titrage, fait varier la conc de l'espèce en solution, il y a consommation importante. macroélectrolyse.

→ est de gros surface.

jusqu'à disparition subst en sol, on électrolyse petit t très précis.

La q^e au moment = nb de Coulomb : quantité Q mes par réalisation macroélectrolyse.

Q coulomb = Q électrolyse grammes.

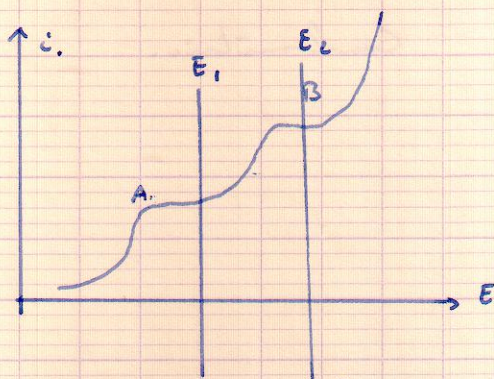
x 2 méthodes: le réactif titrant est représenté par l'électrode.

- C directe: mesure de la conc d'après le nb de c⁻ grammes

- C indirecte: fabriquer le réactif de titrage, qui lors qu'il apparaît transforme la subst à leur moment du qt^e Eq qui ont électrolyse.

x conditions expérimentales.

- obtenir le rendement de électrolyse, ρ = courant égal à 100%. chaque coulomb doit servir à électrolyse la subst d'intérêt et elle seule. importance du choix du E et électrolyse.



E_1 : on électrolyse A \rightarrow 100%

E_2 : " " A et B.

— mais on évite de γ t E_g , de la fin de Rx. se fait avec une man. de précision.

— méthode directe : fin de la Rx électrochimique.

— méthode indirecte : " " chimique.

— même de la quantité d'électricité.

$$Q = i \cdot t.$$

loi de Faraday : la Q de l'électricité mesurée par électrolyse 1 équivalent gramme de subst est de 36500 Coulomb ou 1 faraday (F) ou 1 clinton gramme.

$$Q = i \cdot t$$

\swarrow \downarrow \searrow
 Cb A s.

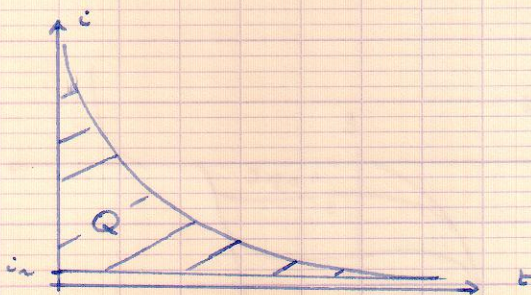
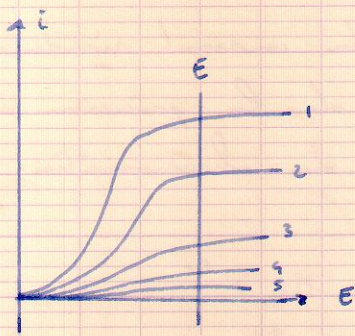
— on peut faire électrolyse à $i = \text{cte}$ et même t . sachant q'on devra utiliser valeur de i importante pour t const.

II Coulométrie directe.

$$+ E = \text{cte}$$

E mes. par la diffusion de la subst à l'électrode.

↳ i grand.



- critique : ce qui est obtenu - on i versuelle

Q surface \propto courbe on enlevant courant versuelle.

- pratique, on arrête électrolyse lorsque i possède une valeur égale en $\times 100\%$ de sa valeur initiale.

lorsque 33% subst a été consommée, erreur de 1%

travaux courbe et faire planimétrie surface \propto courbe.

on calcul :

$$Q = \int i \cdot dt$$

on appareil intégrateurs qui réalisent le calcul.

on coulométrie : Φ et électrolyse mise en parallèle de

le circuit servant à la coulométrie. on la cathode

on fait un dépôt métallique ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) pour

connaître nb de coulomb, on fin cathode on diluit

et à la fin.

- critiques : s'applique à subst électroactives ou non.

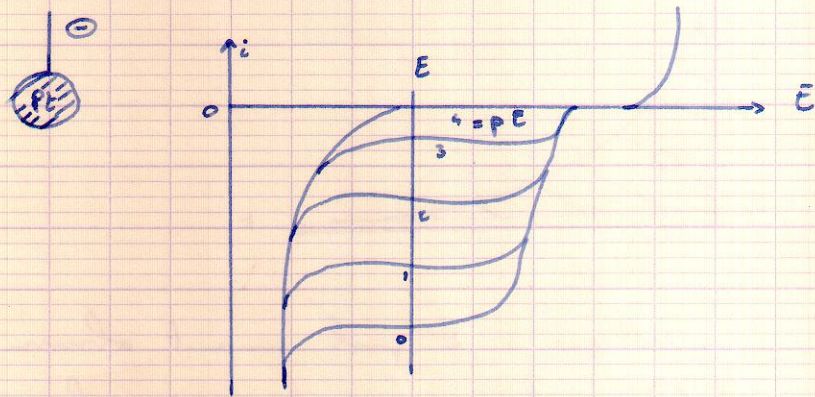
Ag^+ , Ag^+ avec halogénures.

méth relative à condition de choisir potentiel d'électrolyse.

sensibilité dépend du courant résiduel.

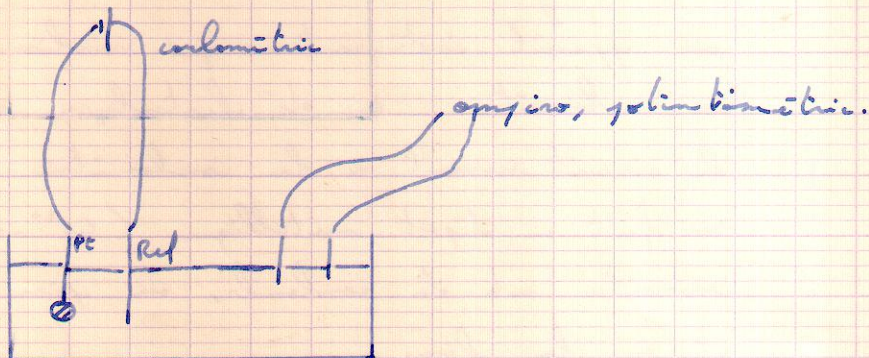
précision : dépend de la précision de mesure de Q .
si $t \rightarrow$ précision du chronométrage.

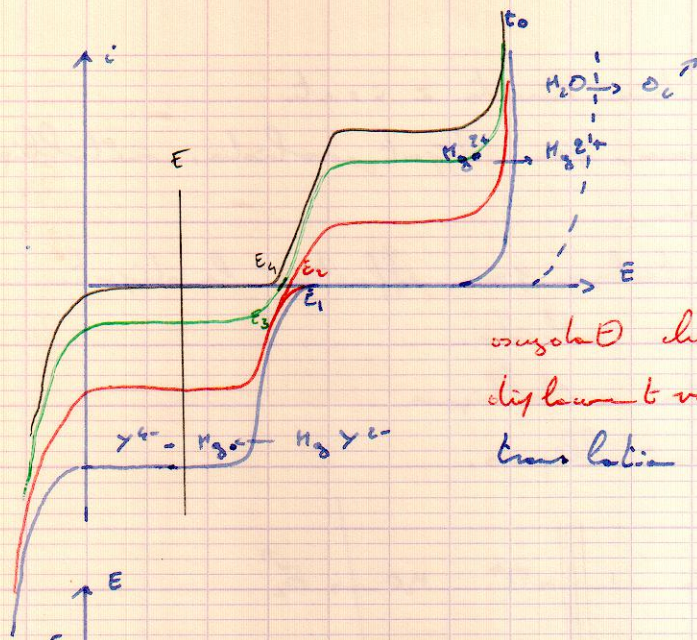
- exemple : dose Hg^{2+}
et de gros surface - PE, on utilise
une cathode.



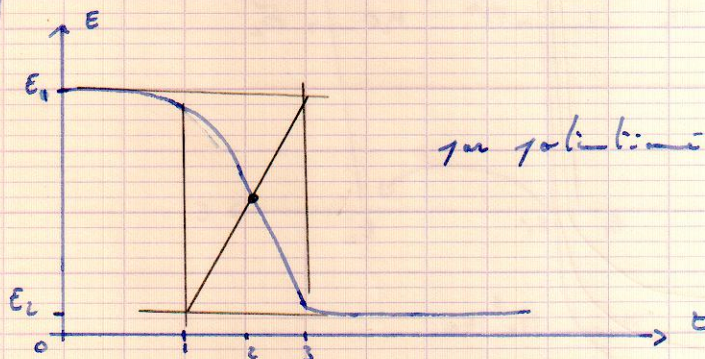
PE : indication colorimétrique ou potentiométrique, ou
amperométrique.

choix potentiométrique : détecte le complexe et les produits
de dissociation Hg^{2+} et Y^{4-} , et de Hg^0 comme el
ref.



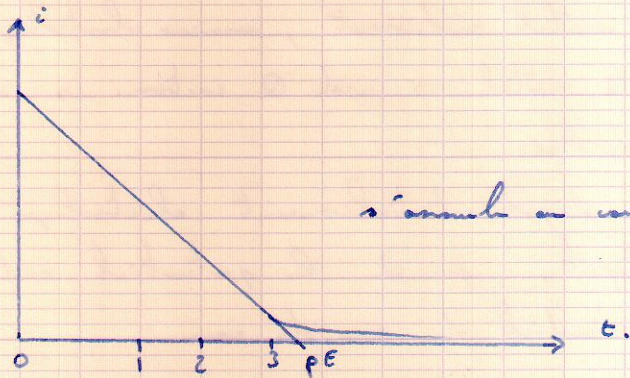


exemple de cathode en présence de γ^{4-}
 déplacement vertical de la courbe.
 translation de la cathode = l'anode



par potentiométrie.

par amperométrie.



à courant constant variable par

et exemple montre comment on peut utiliser un courant
 pour mesurer dosage par coulométrique. donc une très
 diluée.

méthode ind. électrochimique plus adaptée
 ind. coloré : pas la même précision.

+ coulométrie directe à isote.

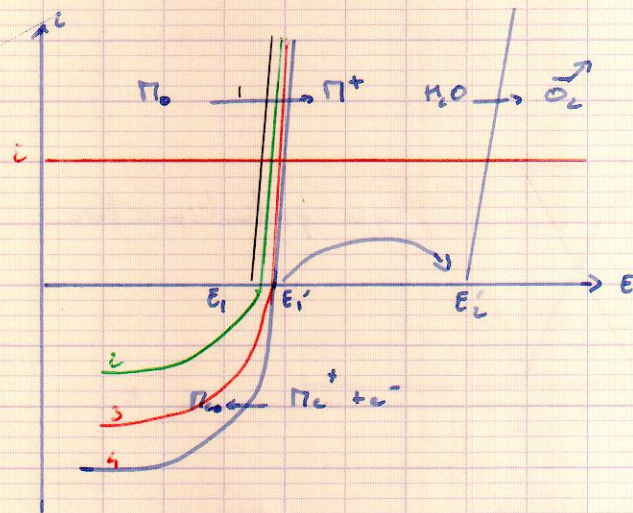
- cas rare, pour dépôt solide, métallique sur un électrode.

prélectrolyse pour effectuer le dépôt.

H^+ sur cathode.

oxydes métalliques

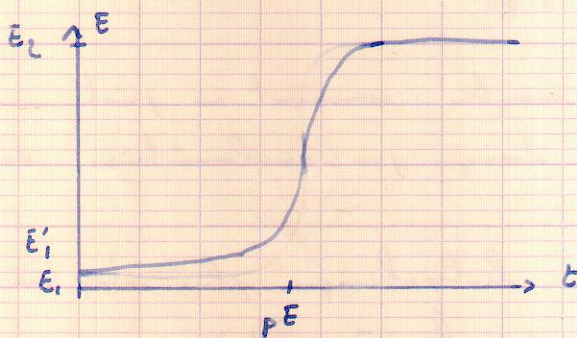
ou métalliques.



dépôt métall rediment, macro électrolyse.

grad de métal \rightarrow grad de cation. \rightarrow composante cathodique des courbes.

lorsque dépôt totalement électrolyse, le niveau du dépôt, prend le potentiel anode \rightarrow pour un potentiel de ou de eau



deuxième passage $E_i = E_i'$

E_q de surst; $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{M}^{n+})_s}{(\text{H}^+)_s}$

avec $\rho = 100\%$, il ne doit servir qu'à fabriquer le réactif.

- min et invariance du pE.

i de 0,1 à 100 mA.

Q de réactif faible, distribution délicate de l'excès de réactif de la milieu.

indicateurs colorés, utilisables mais pas appréciés à l'œil, appréciation grâce à photomètre.

distribution ampérométrique du pE, avec un DSEP.

death strip est joint.

meth potentiométrique pour solⁿ + conc.

- applications.

comme H^+ et en titrage volumétrique

en coulométrie, les V de sol titrés sont remplacés par mesure de temps, les titres de solutions $\hat{=}$ intensité de électrolyse.

→ domaine de l'an, complémetrie, précipitaⁿ, Rx redox.

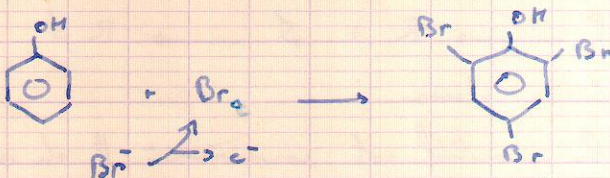
- critiques.

plus grand maniabilité que la volumétrie.

$10^{-6} M$ facilement. dosages de traces.

peut de manipuler des réactifs instables.

dosage subst phénol par tech d'halogénéation



me dispose sol titrés de $-Br_2$ très instable.

le titre de Br_2 n'est pas constant, en C indéfini

excès Br^- + oxydeⁿ.

précision limitée par air.

Généralités
chimie Ana quantitative.

I Analyse qualitative

+ immédiate

= sans utilisation de médiateur.

= Σ de math de rigueur.

isoler une subst α mélange complexe.

très difficile de donner subst α la couleur de son mélange.

+ méthodes d'identification

trouver caractères généraux puis particularités.

fait appel à des propriétés chimiques et physico-chimiques

(interaction avec luz : propriétés spectrales).

possibilité subst échange e^- : électrochimique.

II analyse quantitative

dosage de la subst : connaître conc de milieu. basé sur
loi chimie gén^l = loi sur les Eq chimiques.

à subst minérales, organiques.

+ par moyens "classiques" : Rx chimiques.

mesure Q de réactif mes par le dosage, ou Q de produit
de réaction. à condition que la Rx soit réalisée de façon
quantitative.

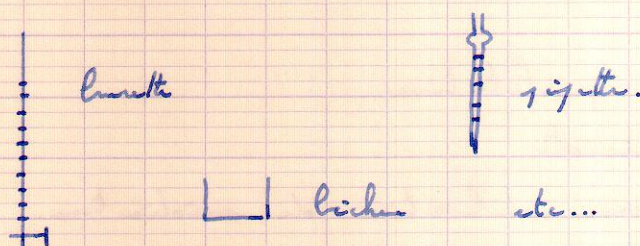
- Titrimétrie : mesure de vol^u Θ , de volume de réactif. par
aller jusqu'au pt final. Eq au lieu, complexation, redox,

précipitation.

- gravimétrie : isoler subst. à état solide et peser la subst. par précipitation et séchage.

- gazométrique ou volumétrique : mesure volume de gaz formé au cours Rx chimique.

⇒ matériel simple, verrerie de labo :



+ par moyens instrumentaux.

utilisation matériel complexe.

instrument même interactions subst. x.

- électrochimie (redox), mesure i E résistance \bar{c} sol.)

- spectrométrie

x absorptionnétique (UV, IR, vis).

x émission (lum. émise par comparé).

+ conclusion.

utiliser les E c \bar{c} temps. combinés.

titréométrique, avec même pE par électrochimie.

indication coloré.

Méthodes titrimétriques.

I Définitions.

- titrimétrie: méthode analytique quantitative de laquelle on mesure volume de soluté et le réactif titrant
titrant = l'acide burette.
subst à doser = la bûche.

- titrage
soluté titrant = solution standard, on connaît son titre.
subst à doser = la même solution, et mesure volume précis de cette solution (avec pipette).

- p équivalent.
volume précis de sol standard qu'il a fallu ajouter pour neutraliser la subst à doser.



à doser réactif produits de Rx.

t_0 : A.

t_1 : A, C, D

$t_2 = pE$: C, D

t_3 : C, D, B

calcul de la quantité de A

titre N_1 de la sol^o standard.

volume V_1 " " "

volume V_2 " " à doser.

titre N_2 ?

le produit $N_1 V_1$ lorsque pE égal à $N_2 V_2$

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$N_1 : \frac{\text{mole}}{\text{Vol}} \quad N_2 V : \text{mole} : Q$$

- pt final.

pE : exacte.

pF : pt que l'on observe.

+ entre les 2, de même si indication par points imperfections.

- $pE - pF =$ erreur de titrage.

but : erreur la plus faible possible.

II conditions expérimentales.

- Rx stœchiométriques : mieux réalisables, qui mettent en œuvre Q grains de substances.

- Rx complètes : utilisables. $A + B \rightarrow C + D$, au pas d'équilibre, ou fortement déplacé vers droite.

- Rx rapides

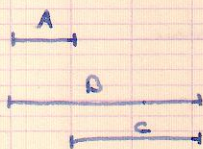
le déplacement à droite : ajoutée excès de subst réagissante, excès de B. lorsque p final, resté % A non transformé $n\%$

la réaction est quantitative à $n\%$ près.

à 5% près, 5% de A qui n'ont pas été titrés.

quantitativité : $(100 - n) = 95\%$

Rx peu quantitative, par moyens artificiels, titrage en retour.



excès excès de B par C. avec Rx $B + C$ quantitative.

- ou utilisation titrage par déplacement.
- + mesurer le bon indicateur.
- chimique: produit ajouté de milieu, un faible α .
- il devra modifier un de ses propriétés (couleur, viscosité)
- en moment où on passe en pt Eq.
- instrumental: meth optique, photométrique.

III moyen nouveau en titrimétrie.

- + nécessité
 - de précision. qualité de façon précise, une connaissance incertitude. savoir erreur commise.
 - ex: lecture à bon de minimum.
- + solutions standard.
 - réactifs. de solvant = eau distillée, une réactif de pureté max. la pureté absolue pas obtenue et pas nécessaire. doit connaître %, titre.
 - si pureté médiocre, on met à rien de plus. on peut approximerativement
 - $\Pi = 1 - d/l$
 - #> Π inconnu $\gg \Pi$ avec ajustage du titre.
 - la faire ajuster, titre sur autre réactif qui avec titre précis.
 - impossible de avoir NaOH, KOH de état de pureté suffisante
 - so forme de pastille, produit qui capte le CO_2 de l'air et se convertit de sa couche de CO_2 : Na_2CO_3 .
 - standard primaires: subst inaltérable à l'air ppt certains temps (temps de la pureté).
 - pas avoir impuretés qu'on doit pouvoir donner.
 - .PTI à l'air.
 - .solubilité à l'air
 - .Rx stœchiométrique rapide.

ex: Na_2CO_3 , NaBH_4
 IO_3^-

ex: P_2O_5 , AgNO_3 , NaCl , m\u00e9tamorphose \u00e0 \u00e9tat pur

ex: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, isolate du K, isol\u00e9, oxydant du sodium, anhydride chromique.

- expression du titre: $Q/V = |C|$

unit\u00e9 de volume: le litre, dm³

unit\u00e9 de Q?

mol: la Q de subst \u2264 au P.M.

solution est molaire si 1 molecule gramme par litre de solution.

d\u00e9cimolaire si $\frac{1}{10}$ ou 0,1 M.

centimolaire si 0,01 M.

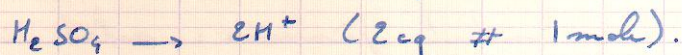
\u00e9quivalent.

subst r\u00e9agissant $-n$ \u2264 $-m$, ds ds \u00e9quivalents par litre de solution \u2192 \u00e9quivalents. jamais correspondance des volumes.

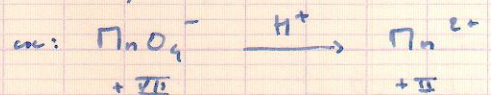
\u2192 solution normale: N. c'est la sol^o qui renferme un \u00e9quivalent par litre de sol^o.

\u00e9quivalent: me des Rx.

ac base: \u00e9q d'acide est la Q de solution de r\u00e9actif capable de lib\u00e9rer un ion H^+ , un \u00e9q basique est la Q de base d'accepter 1 proton.

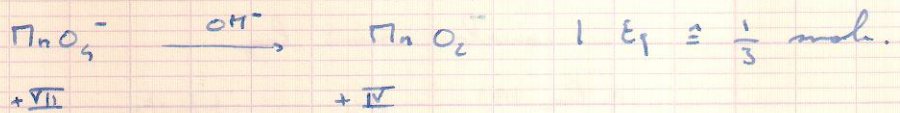


redox: l' \u00e9quivalent sera la Q d'oxydant capable d'accepter un \u00e9lectron.



5 e⁻ par molecule de permanganate.

\u2192 1 \u00c9q \u2264 $\frac{1}{5}$ mole.



arrangement N sur Π , lorsque on s'exprime en N, les solutions se correspondent volume = volume. et tout compte de la Rx mise en oeuvre.

$$N \rightarrow 1N \quad 2N \quad 3N \dots \quad 0,1N \quad 0,01N.$$

$$\rightarrow \underline{N_1 V_1} = \underline{N_2 V_2} \quad \text{facilement applicable.}$$

↓
?

- préparation solution standard.

avec Q réactif de état quantité mesurée. on fixe poids de substance. dissolution de solvant. puis on complète le volume jusqu'en trait de jauge pour obtenir la solution titrée.

+ courbe de titrage.

- def et utilité

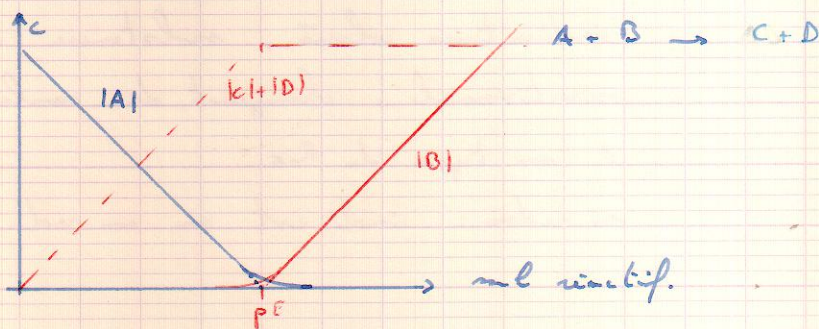
expression Δ de conc des \neq réactifs.

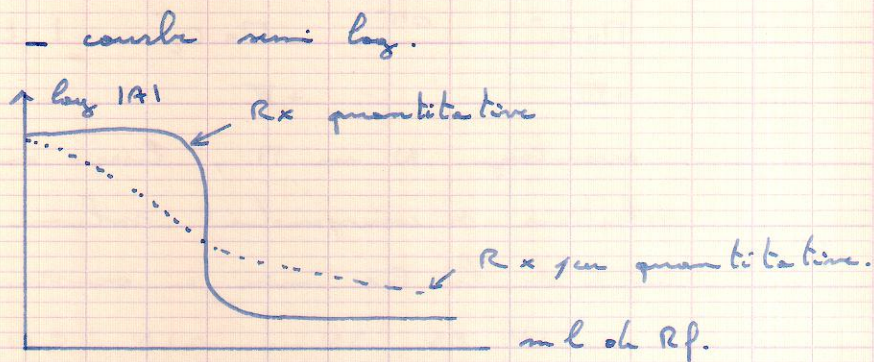


$$|c| = f(\text{ml réactif ajouté})$$

étude du comportement des substances en présence d'après l'aspect de la courbe, mesurer la quantité exacte de la Rx \rightarrow choix de l'indicateur de fin de Rx, connaître précision du dosage.

- courbes linéaires.





certains phénomènes physiques varient de façon expo.

ex: E, pH...

par les courbes linéaires ex: loi de Fick $i = k|c|$.

ex pour la photométrie. Δ Absorption, sont linéaires

$\propto f - \theta$ des ml.

+ indicateurs de fin de réaction.

- instrumentaux.

EC: conductimétrie, conductimétrie par clinicien
potentiométrie, pH métrie $\rightarrow C \frac{1}{2} \log$.

photométrie, s'explique plus rarement, si l'ind. des
espèces est coloré et si coloration change au cours
du titrage.

permettent tracer les courbes, la construction

graphique permettra de déterminer le pE.

moins à profit lors de Rx peu quantitatives.

- chimiques.

indicateurs colorés, substances ajoutés dans le milieu
réactionnel, changent de couleur au voisinage du pE.

\neq au type de Rx

si redox: incol est ou en red.

IV mode opératoire.

+ titrage direct.

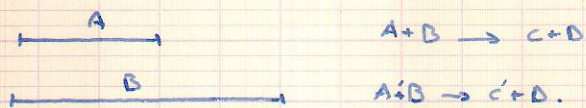


un certain Q de A sera neutralisé par la même Q de B .

+ titrage en retour.

technique employée lorsque R_x peu quantitative ou de cinétique lente.

excès de réactif.



2^e temps: évaluer



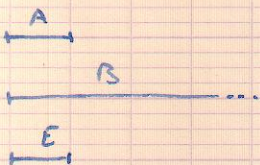
l'excédent de B par un autre réactif A' .

différence entre eq de B et eq de A' utilisée = eq de A .

excès de $B \rightarrow$ on déplace l'Eq vers la droite, on rend la R_x quantitative.

+ titrage par déplacement.

excès de B , on dose C ou D par une R_x différente de la 1^{re}.



pour R_x peu quantitative ou peu rapides.

Protométrie.

échange H^+ , acide-base.

I Définitions.

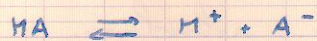
+ protométrie :

méthode de titrage des subst à caractère acide (donneur de H^+) ou basique (accepteur de H^+).

acidimétrie : dosage acide

alcalimétrie : " base.

+ équilibre d'échange de H^+



donneur : acide / accepteur : base conjuguée

couple acide / base = acide, base conjuguée.

plus acide fort, plus base conjuguée faible.

" " faible " " forte.

+ ion H^+ particule de très petite taille, chargée.

entouré de cette particule rigide \rightarrow charge E^+ important.

\rightarrow les molécules de solvant viennent de l'environnement du proton, résultant, le proton E^+ est à l'état libre, mais sans forme solvatée.



dissolution acide = Rx acide-base.

$AH + B \rightarrow A^- + BH^+$ \rightarrow solvant peut être certains cas être accepteur et donneur H^+ \rightarrow caractères acido-basiques.

II propriétés des solvants.

+ pouvoir solvant.

propriété et en liq de dissoudre un solide.

liq: solvant solide: soluté produit: solution.

facteur majeur: solvation, c'est-à-dire liaison soluté-solvant. plus forte que liaison à l'intérieur de la molécule dissoute.

les solvants polaires dissolvent soluté polaires.

" " " " apolaires.

cas particuliers: solut électrolytes.

électrolyte association d'ions, action du solvant est double. provoque ionisation puis dissociation ionique



ionisation: forme d'ions à distance du dipôle, mais restent liés l'un à l'autre. puis et ion. maintiennent ensemble par force de coulomb. solvolyse.

$$K_s = \frac{|HA|}{|H^+A^-|}$$

puis dissociation puis d'ion $H^+A^- \rightarrow H^+ + A^-$

n'a lieu que de solut ayant moment dipolaire élevé. il vient s'intégrer entre les ions de la paire et provoquant la dissociation.

$$K_d = \frac{|A^-| |H^+|}{|A^-H^+|}$$

ionisation et dissociation dépendent polarité et constante diélectrique ϵ du solvant.

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \text{définit la force de liaison de la paire d'ion}$$

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon \cdot r^2} \quad \text{de la solvant.}$$

plus ϵ^+ , plus facilement dissociés par le solvant.

ϵ de 0 à 100.

les solvants dissociants $\epsilon > 40$

" " non " $\epsilon < 15$ (ions à l'état de paire d'ions)

entre 15 et 40 : intermédiaire.

II classification des solvants - protomérique.

+ classement chimique

- solv hydroxyliés : alcools, $R-OH$, acides organiques, $R-COOH$, phénols $\varphi-OH$.

- solv oxygénés : $R-O-R'$, $R-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$, $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$,
DMSO, diméthyl sulfoxyde $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-CH_3$.

- solv azotés : $R-CO-NH_2$, $R-NH_2$, $R-C\equiv N$.

- solv halogénés : CCl_4 , CF_4 , dichlorométhane, très lipophiles.

- les iso carbonés C_6H_6 , toluène, solvants toniques.

ou parfois solv aliphatiques : hexane, heptane.

sont solubles les solutés qui ont des structures chimiques voisines.

+ classement polaire.

- solv polaires.

moment dipolaire permanent, échange liaisons fortes avec le soluté.

H_2O , NH_3 , alcools, acides, amines, sulfoxydes, cations.

- solv peu ou apolaires.

sulfure de carbone, $R-F$, hydrocarbure aliphatique : apolaire

benzénique : peu polaire.

+ selon pouvoir diélectrique.

- solv dissociant. $\epsilon > 40$

H_2O , formamide, DMSO, acide formique

- non dissociants. $E < 15$

hydrocarbures (halogénés au gas), ac acétique,
pyridine, diisocane

- intermédiaires.

alcools, diméthylformamide, acétone.

+ selon la réaction acide base.

- solv prototypique = protiques.

possèdent des atomes H labiles, ionisables.

ces H pour être mobiles sont liés à
hétéroatomes -OH, -NH.

eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides.

solv polaires et dissociants.

concept de acétique: polaire et gas dissociants.

• non dissociants.

base de ac acétique.

protogène, cède H^+



protophile, accepte H^+



pyridine, méthylamine.

• dissociants.

protogène



protophile



(di Me et formate)

amphiprotique: réaction acide et base. H_2O , alcools.

- solv aprotiques. non dissociants.

= solv inertes.

hydrocarbures, H halogénés, diisocane.

IV les réactions d'échange de proton. = protolyse.
 on doit tenir compte de comportement du solvant.

+ Théorie de Brønsted

acide = donneur de H^+ $AM \rightarrow A^- + H^+$ AM/A^-

base = accepteur de H^+ $B^- + H^+ \rightarrow BH$ B/BH^+

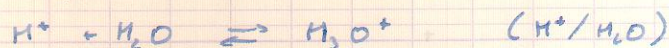
H^+ acide correspond au base conjugué.



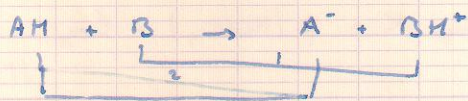
l'ion OH^- est la base conjugué de H_2O .

H_2O acide conjugué.

un proton a un chargé électrique, très solvatié \Rightarrow .



pour que la réaction acide base abouti, un couple ac-base soit mis en présence.

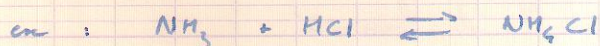
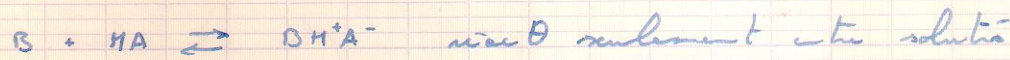


ni solv prot-actif.



+ Rôle du solvant en protolyse.

- protolyse en solv inerti. apolaire, aprotique, non ionisant, non dissociant.



$$K_s = \frac{|B| |AH|}{|BH^+A^-|} \quad \text{cte de solvolys.$$

force des acides et bases.

sur présence donneur et accepteur, est échange de la particule proton avec certaine intensité suivant la force (acide: capacité à donner; base: capacité à accepter H^+)

H dépend du rapport de force.

un acide est fort ou faible suivant la base mise en présence

• comparaison des forces. pK .

→ prend un niveau d'acide p^- en classe à partir d'un \bar{m} base. puis inversement.



acide perchlorique avec réf.



$$K_1 = \frac{|B_1| \cdot |HClO_4|}{|B_1H^+ClO_4^-|} \quad pK_1 = -\log K_1$$

$$K_2 = \frac{|B_2| \cdot |HClO_4|}{|B_2H^+ClO_4^-|} \quad pK_2 = -\log K_2$$

$K = 10^{-n}$ le pK d'un couple acide base :

$$pK = -\log K = p|HClO_4| - \log \frac{|B|}{|BH^+ClO_4^-|}$$

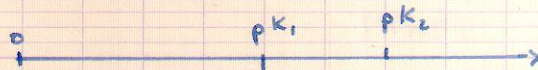
cas particulier. si $|B| = |BH^+ClO_4^-|$

$$pK = p|HClO_4|$$

ce pt est le pt de $\frac{1}{2}$ neutralisation, $\frac{1}{2}PE$.
plus la conc de $HClO_4$ mesurée est faible,
plus on a affaire à une base forte.

plus $p|HClO_4|$, plus pK élevé.

• échelle de basicité.

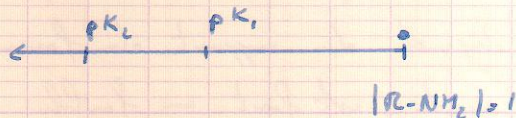


$$|HClO_4| = 1$$

plus le pK élevé, plus on a affaire à une base forte.

$$(2) > (1)$$

• échelle d'acidité.

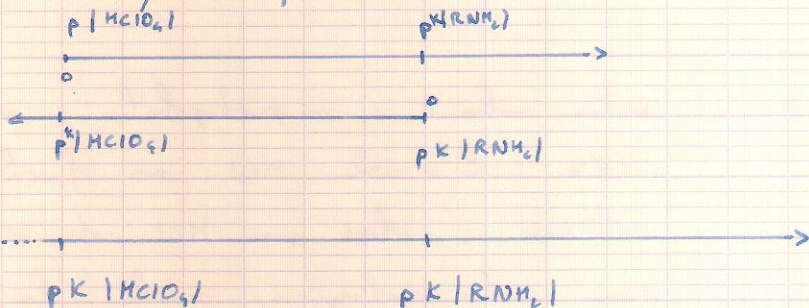


$$|R-NH_2| = 1$$

• échelle commune

correspondance entre les 2 échelles.

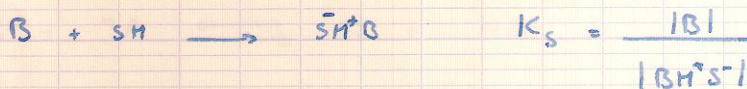
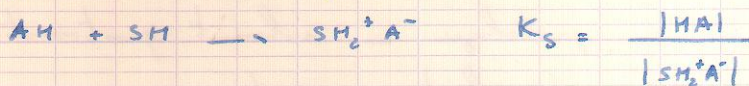
— pour pK sur 2 échelles.



l'étendue ne dépend pas du solvant.

— solvants prototypiques non dissociants.

formation d'un ion quaternaire.



les constantes de solvolyses ne permettent d'évaluer la force des acides et bases.

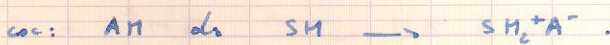
On préfère, lieu que solvant participant, utiliser un bon de Ref pour acide, — acide de ref pour base.

— préfère travailler avec dans les solvants inertes.

échelle d'acidité et de basicité.

produits de Rx = pair d'ions.

échelle commune a sa limite, inférieure et supérieure.



si est acide très fort, l'ion pair ne sera pratiquement

→ $SH_2^+A^-$ représente acide le plus fort qui puisse exister dans ce solvant.

impossibilité de trouver acide plus fort que $SH_2^+A^-$.

$p^K |SH_2^+A^-|$ limite de l'échelle d'acidité du côté acide.

selon pour côté basique.

si s caractere basique, le pK [S] limite cette base



action solvant : ne protège pas, exalte acidité des acides. l'acide HCl ac faible de solv ac acétique, alors que HCl de pyridine est ac fort. pour solv protogène, exalte la basicité des bases. des bases normalement faibles deviennent bases fortes lorsque solvant = ac acétique.

protolysé - solvant prototypique dissolvant.
dissolution acide.



$$K = \frac{|A^-| |SH_2^+|}{|AH| |SH|}$$

$$K \cdot |SH| = \frac{|A^-| |SH_2^+|}{|AH|} = K_a \text{ et d'acidité de l'acide AH.}$$

caractéristique couple AH/A⁻, caractériser force acide de la solution.

$$pK_a = -\log K_a = pSH_2^+ - \log \frac{|A^-|}{|AH|}$$

dissolution base.



$$K = |SH| = K_b = \frac{|BH^+| |S^-|}{|B|}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

comparaison des forces.

avec équations $\rightarrow K_b$ et K_a .

avec 2 équations \rightarrow produit.

$$K_A \cdot K_B = |S H_2^+| \cdot |S^-| = K_{SH}$$

produit ionique du solvant.

$$\Rightarrow K_A = \frac{K_{SH}}{K_B}$$

→ compare force des acides et des bases.

utilisons l'échelle pK_A et pK_B .

→ couple ayant pK_A élevée correspond à une base forte soit un acide faible.

pK_A faible : acide fort ou base faible.

échelle acidité de solvant dimensionnée, graduée.

présente limites supérieures et inférieures.

du côté acide. $AH + SH \rightleftharpoons A^- + S H_2^+$

si ac fort : équilibre fortement déplacé à droite.

$|S H_2^+|$ très élevée. $p|S H_2^+|$ très faible.

$|AH| = 1M$. ac très fort.

$$\Rightarrow |S H_2^+| = 1M. \rightarrow p|S H_2^+| = 0.$$

$5M$ pour $|AH|$.

→ $|S H_2^+| = 1M$. l'éq équilibre fortement déplacé à droite $p|S H_2^+| = 0$ = limite de l'échelle d'acidité dans le solvant considéré.



$$|B| = 1M. \rightarrow |S^-| = 1M. p|S^-| = 0.$$

produit ionique solvant très respecté.

exprimer et écrire le double Rx du solv sur li.

→



$$K_{SH} = |S H_2^+| \cdot |S^-|$$

$$pK_{SH} = p|S H_2^+| + p|S^-|$$

$$= 14 \text{ pour } H_2O.$$

$$\text{si } p|S^-| = 0 \quad pK_{H_2O} = 14$$

de cette limite supérieure échelle $pK = 14$

I les courbes de titrage acide base.

représentent les variations en fonction du volume de réactif de L type de grade, qui concentrent la solution à titre soit $1c1$; $1c1 = f(\text{ml } Rf)$ ou le $\log 1c1$; $\log 1c1 = f(\text{ml } Rf)$.

+ neutralisation.

opération fondamentale de l'analyse.

objectif: repérer le pE. c'est le moment où la neutralisation acide base est obtenue exactement.

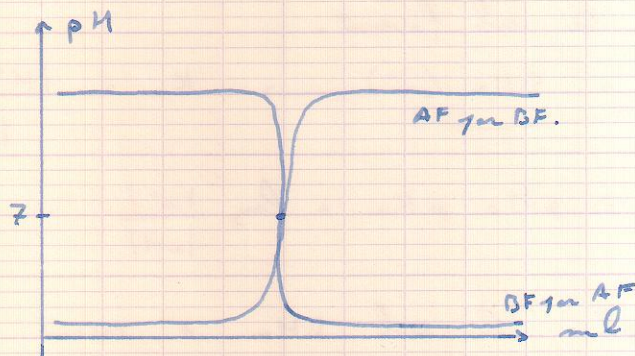
de la substance peu dissociée: une mesure de la concentration de H^+ impossible, ces grains d'ions ont très faible dissociation qui permettent mesurer des pH.



de la substance dissociée, ions à état libre, $H^+ \exists$ à état solvate SH_2^+

les courbes diffèrent suivant force acide et base.

+ neutralisation ac fort / base forte.



sigmoïde, influence nulle au moment de la neutralisation pE.

- AF par BF.

t_0 : solution où seule espèce présente est AH.

$$pH = -\log c_A$$

lorsque pE: en solution BH^+ et A^- . en la ml en solution, il est totalement neutre.

$$pH = \frac{1}{2} p K_{SH} \text{ de ce } pH = 7.$$

lorsque pE oligocé. espèce BHA neutre + ions de B.

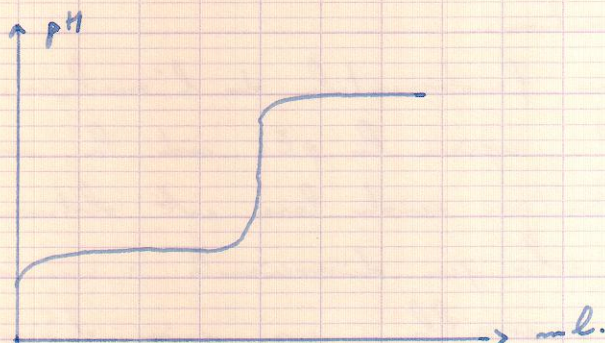
$$pH = pK_{SH} + \log c_B = 14 + \log c_B \text{ de } H_2O.$$

- dosage BF par AF.

environnements identiques.

+ neutralisation ac faible / base forte.

acidité - importante. c come en oligant.

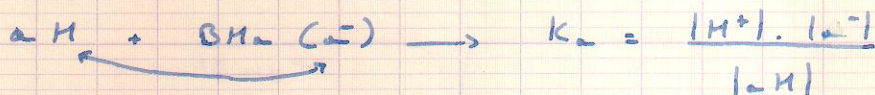


$$\text{à } t_0 : pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log |aM|)$$

pE : ml = solution. BH_a , en conjuguement base à
si aM acide faible, a^- base forte.

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{HS} + pK_a + \log c).$$

avant pE : reste petite Q aM pas neutralisé,
petite Q ml formé.

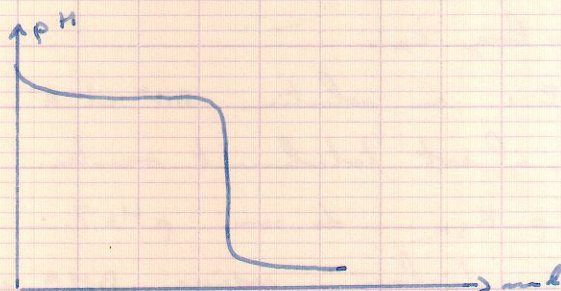


$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{|a^-|}{|aM|}$$

après pE : le ml BH_a + excès B forte.

↳ solution base forte, $pH = pK_{SH} + \log |B|$.

+ neutralisation BF par AF.



en environnements.

= t. : base faible de sel pure.

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{SH} + pK_a + \log |B|).$$



solut^o obt^e en sel BHA en ajoutant une solution de acide faible.

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \log c.$$

avant pE : ne connaît pK_a de l'acide conjugué de la base. $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+.$

$$K_a = \frac{|B| |H_3O^+|}{|BH^+| |H_2O|}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{|B|}{|BH^+|}$$

après pE : en solution: mélange sel de BHA, sel d'acide fort et base faible \rightarrow équivaut à une solution pure de l'acide fort.

$$pH = -\log |AH|.$$

VI méthodes de mise en évidence de pE .

pt de changement mes de la courbe.

+ potentiométrie (pH métrique). traces totalité courbe.

les obtenir graphiquement.

matériel: jeu de 2 el, 1 Ref, 1 el ind = électrode de verre. qui sont fonction de eau et solvants organiques, sel qui dissocient.

+ indicateurs colorés en base.

color^o change mesant forme. acide \rightarrow color^o,

base conjugué \rightarrow autre color^o. pK caractéristique.

got en pure $pK \rightarrow$ color^o change, virage de l'ind.

ne ajouta en Q faible pure ne pas perturber

la Rx acide basique

- oléf : acide ou base faible avec forme ionisée et non ionique, ont couleurs ≠.

- mécanisme réactionnel.

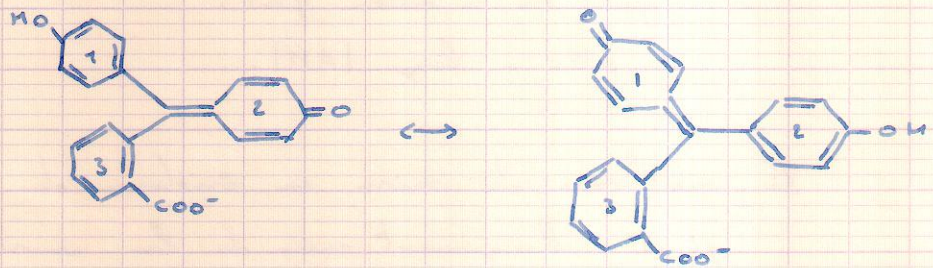


$$K_i = \frac{[\text{inol}^-] \cdot [H_3O^+]}{[H\text{inol}] \cdot [H_2O]}$$

$$pH = pK_i + \log \frac{[\text{inol}^-]}{[H\text{inol}]}$$

- comparés organiques. on diminue que la coloration est d⁻ autant plus intense que le phénolisme appelé mésochromisme est intense.

- ex : phthaléines.



forme quinone - 2

forme quinone - 1.

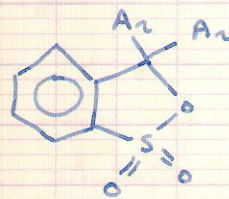
forme quinone → double liaison conjuguée → coloration.

propriétés acido-basiques → changement coloration selon forme acide ou base.

phthaléine du thymol

phénol phthaléine. (plus haut)

- sulfone phthaléine :

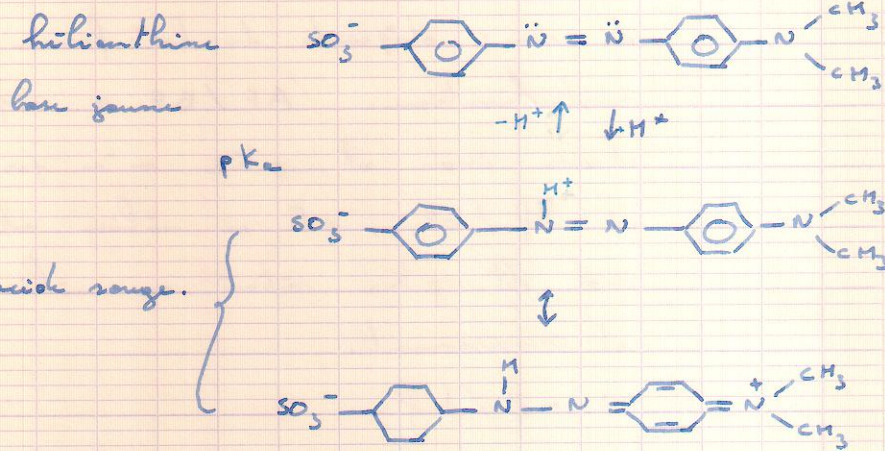


thymol sulfone Ph.

brun phénol sulfone Ph.

phénol sulf Ph.

- azoïques.



- anthraquinones.

ex: alizarine sulfonate de sodium.

- nitrophenols.

- zone de virage.

lorsq^e on observe changement de couleur, il n'est pas brutal, a lieu progressivement entre 2 valeurs de pH. forme base progressivement à forme acide "zone de pH" = zone de virage.

+ on - grol, suivant le pKa de l'ind, elle se situe dans domaine précis.

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]}$$

en pKi, on se avoir $[\text{ind}^-] = [\text{indH}]$ mélange des 2 couleurs.

à l'œil ? on se spectrophotométrie.

pour différencier 2 couleurs, on se avoir diff de conc d'un facteur 10.

$\frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]} = 10$ ou 10^{-1} , on perçoit la diff de conc le virage.

$$pH = pK_i \pm 1.$$

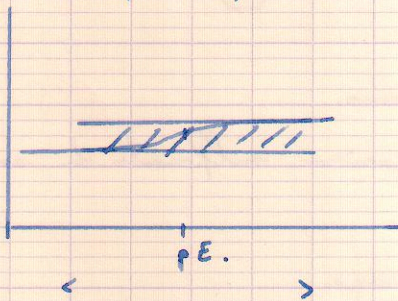
- choix d'indicateur.

de con: obtient de la forme de la courbe de neutralisation. AF/BF \rightarrow influence forte.

choix ind et pKa n'a pas importance.

si AF/BF, pE \rightarrow milieu acide. devoir choisir ind et pKa situés \rightarrow milieu acide et inversement.

si -f/bf.



détection électrode.

ou ajuster pKa ind.

+ donne θ photométrique.

de rôle autre que con.

acide acétique + ac formique.



solu protéique \rightarrow exaltent basicité des bases. ind colorés qui ont zone de virage \rightarrow milieu très acide de con. sont de ce solvant de virage \rightarrow milieu d'écaille.

indet de méthyle, et orange IV.

solu protéique (base) pyridine \rightarrow formamide. $HCONH_2$

ou exalte force des acides faibles ind:

bleu de thymol et orthoaminiline.

de rôle inverse, ind utilisable de la \rightarrow façon

- rôle de la con de l'ind.

ϵ : mesure ind a ses 2 formes colorés: ind polychrome, ou ind monochrome.



$$K_i = \frac{|I_B| |H^+|}{|I_A|}$$

$$\frac{|I_B|}{|I_A|} = \frac{K_i}{|H^+|}$$

supposons que I_B coloré, I_A incolore.

$$|I_B| = \frac{K_i \cdot |I_A|}{|H^+|}$$

pour valeur pH donnée, la forme la plus visible est celle qui est la plus importante.

pour les ind. monochromes : utiliser une élève.

10 g/lit à 2% de l'indicateur.

pour ind. polychromes.

10 g/lit de l'élève, et de la valeur du pH.

expériences prouvent que utiliser une faible ind.

2 g/lit à 2% visible à l'œil avec

$$pH = pK_i \pm 1.$$

VII choix des conditions d'un titrage ac. base.

+ choix du solvant.

- caractérisant la valeur pK_a de l'espèce à doser.

choix solv capable exalter force de l'espèce à doser.

base faible \rightarrow solv acide. protogène

acide " \rightarrow solv base protogène.

solv élève avoir capacité de solvater réactif, solubilité.

+ choix du réactif titrant.

réactif le plus fort possible de solv coloré

+ choix de l'ind.

ind. et zone de virage étroite, et le pK_a est le plus proche possible du pH de pE .

plus sol diluée, plus courbe s'aplatit.
↳ incl = différent par rapport à pH métrique.

VIII solution titrée

+ acides.

• dilution au sulfurique de conc.

$H_2SO_4 \approx 36 N \rightarrow$ solution diluée de conc ?

rec vérifie vérification titre / subst étalon.

faire précipiter par $BaSO_4$, lavage, séchage,
peser la précipité

ou utilise étalon primaire, mettre sol titré

avec titre très précis. ex: Na_2CO_3 $KHCO_3$

$(Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O) \rightarrow$ 10 molécules conc ↑ poids \Rightarrow ↑
précision pure.

• dilution de HCl. $\approx 12 N$.

solu pureté variable ajustage au Et primaire.

• ac oxalique, capable être obtenu à état pur \rightarrow
Et 2

• ac perchlorique $HClO_4$, ac fort, utilisé de
sol ac acétique anhydre.

sol commerciale à 65% dans conc: - dilution de ac
acétique, pour consommation conc, rajout anhydride
acétique ($CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$). Q anhydride à ajouter
ne doit pas dépasser 5% car très réactif, pourrait
réagir avec amines du milieu.

laisser repour 24h puis titrage avec Na_2CO_3 $KHCO_3$

+ bases.

• NaOH, KOH se forme de pastilles solides,

facile de peser mais malheureusement les pastilles finissent
à leur surface le CO_2 de l'air \rightarrow facilement carbonaté

sur dicarbonate \rightarrow sol \approx 50%, les carbonates sont insolubles.

pour sol titré, standardiser. sur ce plus haut en: ac oxalique ou phthalate acide de potassium. en - lieu anhydre, dans le méthanol ou éthanol. les étalonnages se font sur ac benzoïque.

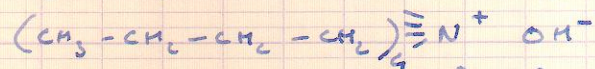
• méthylates de Na ou K.



de mélange de méthanol(1) benzène(3) obtenus extemporanément en faisant réagir le K^o ou Na^o sur l'alcool méthylique.

étalonnage avec ac benzoïque.

• hydroxyde de tétra butyl ammonium.



25% benzène + méthanol

standardiser \ominus étalonnage sur ac benzoïque.

IX applications des titrages.

• de pharmacie.

titrage pour H⁺ les ac minéraux, les bases minérales, ac et bases organiques (barbitol sodique, ...)

• titrage de alcool: pour médicaments peu solubles de conc. pour aspirine ou benzoate de Li.

• de ac acétique: sur à titrer base faible: les amines, les ammonium, les alcools, les ac aminés, les chlorhydrate et alcools transformés par base en ajoutant de l'acétate mercurique.

• diméthyl formamide: exalte ac cho. ac faibles.

titrés par méthylate de sodium: les sulfonides, phénols, ac barbituriques, les ac aminés.

• da leucine come solv : aminopirazone.

Complexométrie.

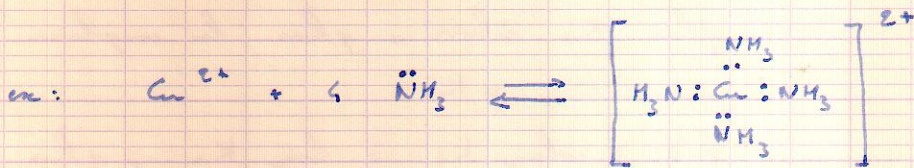
on réalise des Eq d'échange d'ions et de molécules.

I équilibres de complexation.

+ def.

édifice chimique formé par combinaison atome métallique M qui possède des lacunes électroniques avec des ions ou des molécules qui ont un excès d'électrons, on les appelle ligand L ou coordinate.

L : liaison de coordination. due au transfert d'un doublet électronique ou de n ions doublets de e^- .



complexé

composé de coordination ; métal = ion coordinateur.

si le coordinate capable d'accepter un doublet ; il est monodenté ; si 2 doublets \rightarrow bidenté.

+ indice de coordination.

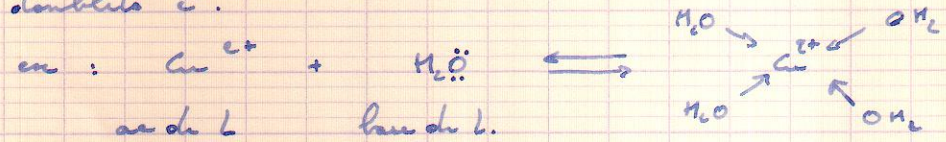
nb de doublets = nb liaisons capables d'accepter à partir des ligands.

si coordinate bidenté, si métal indice = 2

ou forme $L \rightarrow \pi$ ou chélate. (général).
théorie Lewis.

ls peut être considérés comme π ou ac base.

car selon Lewis, π ou ac base = π par échange de doublets e^- .

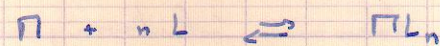


tétraaqua cuivre II.

le complexe lui-même est un donneur de coordinats.
+ état d'équilibre.

une stabilité K_s

une inverse K_i instabilité.



$$K_s = \frac{|\pi L_n|}{|\pi| \cdot |L|^n}$$

$$K_i = \frac{|\pi| \cdot |L|^n}{|\pi L_n|} = \frac{1}{K_s}$$

coordinats chargés ou non chargés.

ex : $Cu(NH_3)^{2+}$ donneur d'ammoniac : molécule.

$HgCl_2$ donneur de chlorure ion

plus K_s élevé, plus le complexe est stable.

ou utiliser pK_i .

$pK_i = \text{colog } K_i = \text{log } K_s$, plus le pK_i élevé, plus le complexe est stable.

+ complexes successifs.

$\pi + nL \rightleftharpoons \pi L_n$ est un π globale qui simplifiée suite équation chimiques

$$\pi L \rightleftharpoons \pi + L \quad K_1 = \frac{|\pi| \cdot |L|}{|\pi L|}$$

$$\pi L_2 \rightleftharpoons \pi L + L \quad K_2 = \frac{|\pi L| \cdot |L|}{|\pi L_2|}$$

⋮

$$\pi L_n \rightleftharpoons \pi L_{n-1} + L \quad K_n = \frac{|\pi L_{n-1}| \cdot |L|}{|\pi L_n|}$$

$K_1, K_2 \dots K_n$ = constantes particulières d'instabilité et le produit donne lieu à la constante globale d'instabilité.

$$K_i = K_1 K_2 \dots K_n.$$

$$pK_i = pK_1 + pK_2 + \dots + pK_n.$$

+ constantes conditionnelles.

cte + haut = cte thermodynamique, utilisables que si espèces Π ou la espèce réelle dans le soln Θ , existant à l'état libre de soln Θ .

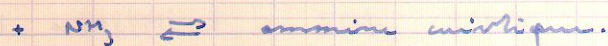
- réalité Π et le peuvent participer à \neq équilibre. si autre coordinaat. \rightarrow autres eq.

on ne devrait introduire un facteur correctif qui tienne compte des réactions secondaires.

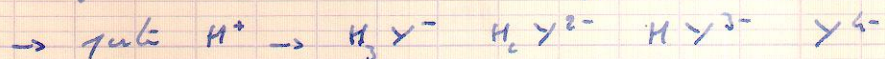
\rightarrow cte affectives, utiles de réalités conditionnelles, tiennent compte condition milieu.

- condition milieu.

Cu^{2+} de son solution.



ligand EDTA ac tetra protoné H_4Y



forme + en - protoné est dominant dépend du pH.

compétition entre les ions H^+ provenant EDTA et le métal Cu^{2+} à complexer.

la complexation sera meilleure que on se trouve à pH alcalin. si milieu acide, le métal non-complexé.

- cte conditionnelles.

Π' \Rightarrow conc totale cation métallique so Hés ses formes

L' \Rightarrow conc totale du ligand so Hés ses formes.

K' .

$$K' = \frac{[M][L]'}{[ML]}$$

$$\pi' + L' \rightleftharpoons \pi L$$

$$K' = \frac{|\pi L|}{|\pi'| |L'|} = \frac{K |\pi| |L|}{|\pi'| |L'|}$$

il suffit connaître α et β .

α concerne nitrate $\alpha_n = \frac{|\pi'|}{|\pi|}$

β " ligand $\beta_L = \frac{|L'|}{|L|}$

\Rightarrow coef de Ra monolair.

- calcul de α_n et β_L

. α

$$\pi + A \rightleftharpoons \pi A \quad K_1 = |\pi A| / (|\pi| \cdot |A|)$$

$$\pi + 2A \rightleftharpoons \pi A_2 \quad K_2 = |\pi A_2| / (|\pi| \cdot |A|^2)$$

⋮

$$\pi + nA \rightleftharpoons \pi A_n \quad K_n = |\pi A_n| / (|\pi| \cdot |A|^n)$$

$$|\pi'| = |\pi| + |\pi A| + |\pi A_2| + \dots + |\pi A_n|$$

$$|\pi'| = |\pi| + K_1 |\pi| |A| + K_2 |\pi| |A|^2 + \dots + K_n |\pi| |A|^n$$

$$\alpha_n = \frac{|\pi'|}{|\pi|} = 1 + K_1 + K_2 |A| + \dots + K_n |A|^n$$

. β

$$|Y^{\ominus}| = |Y^{\ominus}| + |YH^{\ominus}| + |YH_2^{\ominus}| + |YH_3^{\ominus}| + |YH_4^{\ominus}|$$

$$|HY^{\ominus}| = K_1 |H^+| |Y^{\ominus}|$$

$$|H_2Y^{\ominus}| = K_1 K_2 |H^+|^2 |Y^{\ominus}| \quad H^+ + Y^{\ominus} \rightleftharpoons HY^{\ominus} \quad K_1 = |HY^{\ominus}| / (|H^+| \cdot |Y^{\ominus}|)$$

$$K_2 = |H_2Y^{\ominus}| / (|H^+| \cdot |HY^{\ominus}|)$$

$$\rightarrow |Y^{\ominus}| = |Y^{\ominus}| + K_1 |H^+| |Y^{\ominus}| + K_1 K_2 |H^+|^2 |Y^{\ominus}| + K_1 K_2 K_3 |H^+|^3 |Y^{\ominus}| + K_1 K_2 K_3 K_4 |H^+|^4 |Y^{\ominus}|$$

$$\beta = \frac{|Y^{\ominus}|}{|Y^{\ominus}|} = 1 + K_1 |H^+| + K_1 K_2 |H^+|^2 + K_1 K_2 K_3 |H^+|^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 |H^+|^4$$

si entre Eq; in raisonnement.

$$K' = \frac{K}{\alpha_M \cdot \beta_L}$$

- intérêt pratique de α et β .

permettent de préciser si un dosage complexométrique est possible.

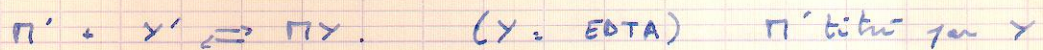
pour q'un dosage soit quantitatif, avec $K' > 10^7$ on recherche les meilleures conditions milieu (pH en particulier) pour avoir K' le plus élevée.

si pH \uparrow forme \ominus complex hydroxyli pour un métal. elle permettent le calcul de la courbe de titrage (isomérisation).

elles permettent choisir le meilleur indicateur coloré.

II la courbe de titrage.

+ exprime les variations de $pM' = \log |M'|$ en fonction du ml de réactif titrant.



$$\text{à } t=0 \quad pM' = -\log M'$$

au H début excès de métal / titrant, $pM' = -\log M'$

au pt eq, on a fabriqué MY , solution pure de MY .

$$K' = \frac{|MY|}{|M'| |Y'|} = \frac{|MY|}{|M'|^2} \quad \text{car } |M'| = |Y'|.$$

si le complex très stable $|MY| \gg |M'|$ ou $|Y'|$.

$\Rightarrow |MY| \approx C_M$ concentration initiale métal.

$$|M'|^2 = \frac{|MY|}{K'} = \frac{C_M}{K'}$$

$$|M'| = \sqrt{\frac{C_M}{K'}} \quad pM' = \frac{pC_M + \log K'}{2} \quad \text{au } pE^*$$

lorsque pE diminue.

$$|P'| = \frac{|PY|}{|Y| \cdot K'}$$

$$pP' = p|PY| + \log K' + \log |Y|$$

$$pP' = pC_{P'} + \log K' + \log |Y|$$

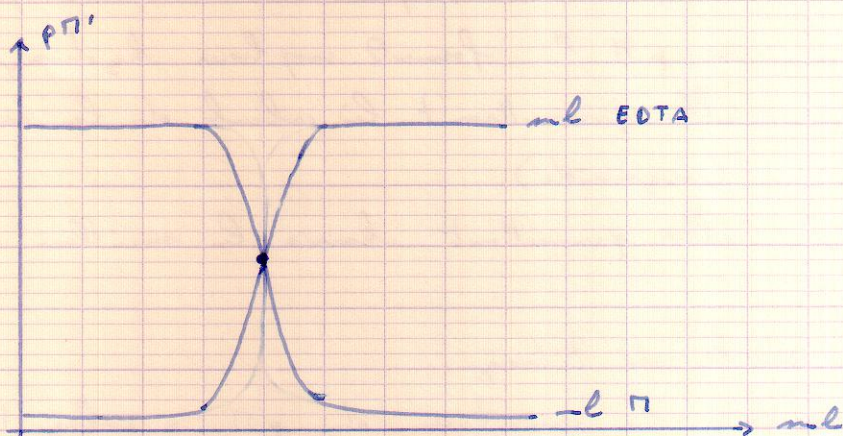
si EDTA titré par un métalique.

$$\text{à } t_0 : |P'| = 0$$

$$\text{au } pE : pP' = pC_{P'} + \log K'$$

$$\text{après } pE : pP' = -\log P'$$

$$\text{avant } pE : pP' = pC_{P'} + \log K' + \log |Y|$$



III méthodes distribution
+ électrochimiques.

• potentiométrie

$$E = -p|P'|$$

p b. électrode échangeable, électrode convergente
ou cathode. on se lit en solution soluble \rightarrow électrode Pt.

$$E = E_{P^{n+}/P^0}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{|P^{n+}|}{|P^0|}$$

$$E = E_{P^{n+}/P^0}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{|P^{n+}|}{|P^0|}$$

$$p(P) = f(ml) \quad E = -p|P'|$$

si pas électrode échangeable, on fait appel à une potentiométrie

ex: syst $Hg / Hg^{2+} Y^{2-}$

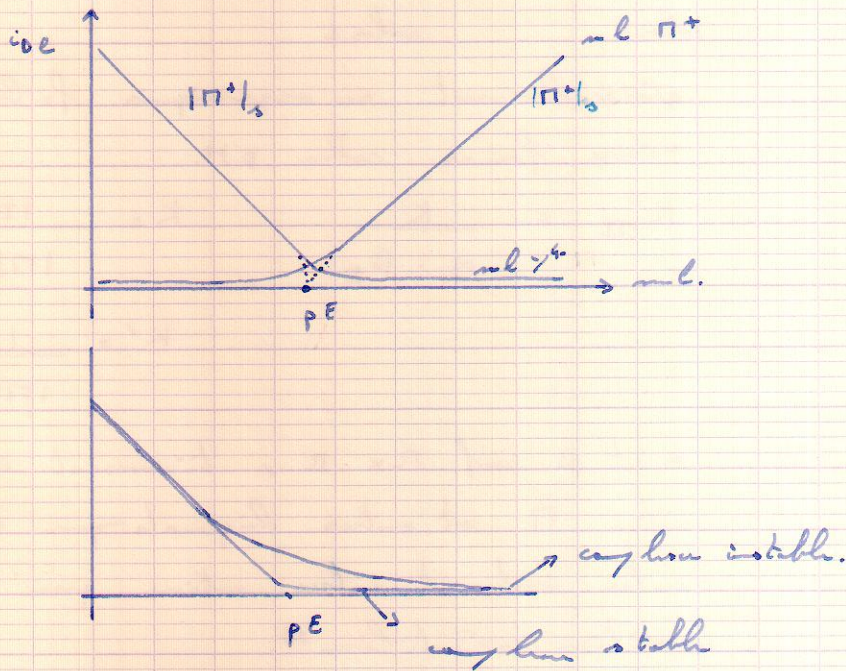
• ampérométrie.

loi de Fick.

$$i_D = K (|M^+|_s - |M^+|_l)$$

— profil utilité: $i_{D,e} = K |M^+|_s$.

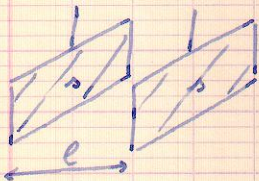
compte de titrage.



• conductimétrie.

M^+ disparaît en appaît

→ grande variation de conductivité.



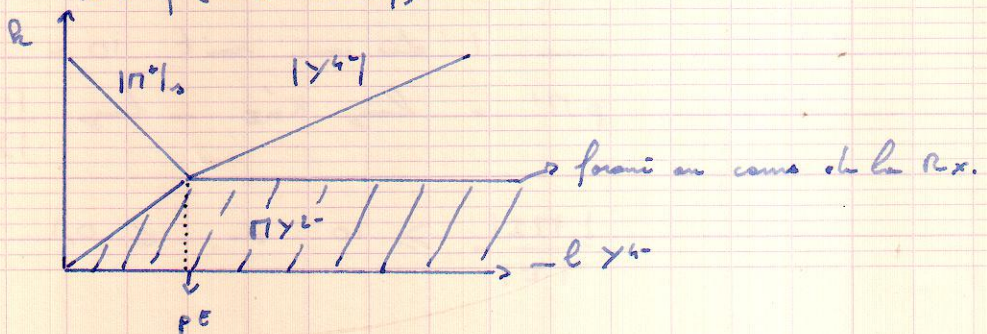
$$R = \rho \cdot l / s$$

ρ — ohm/cm.

→ résistance spécifique.

k_c = conductance spécifique = $1/R$ k_c — mho/cm

$k_c = f(\text{mol réactif})$.



+ méthodes colorimétriques.

- indic. colorim. = ind. métallochromique.

ind. qui change de color. Θ lorsque se comb. à certains ions métalliques.

ce sont des complexes qui peuvent changer col.



color 1 color 2

généralement ac. organiques faibles. + ou - protoné
+ sans former sel p H.

$$K'_{\pi I} = \frac{K}{\alpha_n \cdot \beta_I}$$

$$K = \frac{|\pi I|}{|\pi| \cdot |I|}$$

$$K' = \frac{|\pi I|}{|\pi'| \cdot |I'|}$$

α et β coef. $\beta \times \pi$, tiennent compte des liaisons entre π et autres ligands que ind. pour α .
entre ind. et autres anions que π pour β .

- condition d'utilis. Θ .

pour que le virage soit visible, nec $K'_{\pi I} > 9$

$$K'_{\pi I} < K'_{\pi X} \text{ et } \frac{K'_{\pi X}}{K'_{\pi I}} > 10^4$$

ou rapport $> 10^4$.

• ind. bicolores.

à état libre, col 1, complexé col 2.

approximation virage oblique lorsque est en part. différencielles les 2 couleurs.

nec 1 des ions soit $10 \times$ plus de l'autre.

$$pH' = \log K'_{\pi I} - \log \frac{|\pi I|}{|I|}$$

$$\frac{|\pi I|}{|I|} \geq 10 \text{ ou } \leq 0,1$$

dosage par EDTA, virage lorsque $pM' = \log K'_{PI} \pm 1$
 • ind. unicolore.

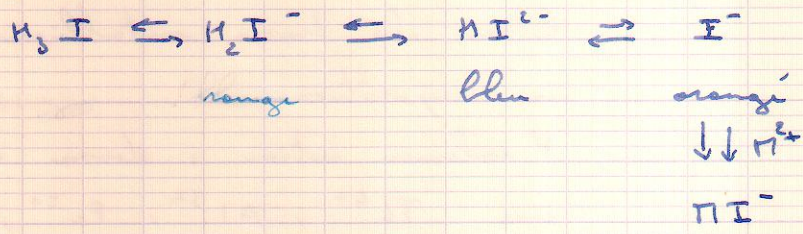
pM' + simple, ind. libre incolore. complexé coloré.
 détection par œil lorsque $|PI| = a$ valeur minimum

$$\hookrightarrow pM' = \log K'_{PI} - \log \frac{a}{c-a}$$

c étant la conc. totale de l'indicateur.

- # indicateurs. bicolores.

• azoïques : # noir et eriochrome T



pas d'utilisation en milieu acide : conc. \bar{m} couleur rouge

* calcon.

* réactif de Patton Reider.

• dérivés du Triphénylméthane.

* violet de Pyrocatechol

* nylendol orange

• murexide (complexé θ de Ca^{2+}).

libre : bleu en milieu $pH = 11$

complexé rouge

- # indicateurs unicolores.

• $SCN^- + Fe^{2+} \rightarrow$ rouge.

• ac salicylique \rightarrow violet ferrique.

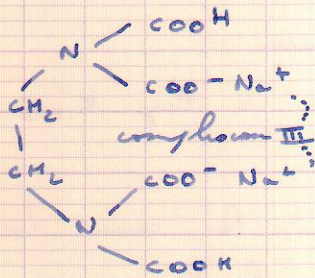
• \rightarrow jaune ferrique.

V mise en œuvre complexométrique.

↳ utilisation EDTA.

+ solutions titrées.

- EDTA.



sol de $10^{-1} \rightarrow 10^{-3}$ M.

stockées de façon en polyéthylène, le verre libère des traces métalliques qui entrent dans sa composition.

↳ valeur cation : donne type complexon 1-1.

avec Ti^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , ... 1 sol M de EDTA

→ 1 M de cation.

complexon obtenu par synthèse, purifié, selon I.

- cations.

solution d'ion Zn^{2+} , on fait dissoudre Zn^0 de HCl

après avoir nettoyé la surface du Zn métal par

HCl dilué. (ZnO) ringage par congé alcool → ether

→ métal pur et sec.

solution de Ca^{2+} , on part de $CaCO_3$ dissous de

HCl en Q juste suffisante

+ indicateurs.

en solution de alcool / à état pulvérulent, on

dilue cette poudre de poudre inactive (cas de ind. de

Patton et Rider) lorsqu'il est instable en solution.

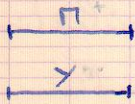
+ solution tampon.

complexation libère types protons, rôle acidifiant.

ajout NaOH pour absorber H^+ , stabilité mesur

du complexon (chelaté) et visage ind approprié.
 + techniques

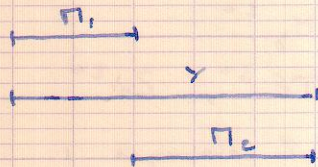
• directe



avec K' du complexon $\pi\gamma > 10^7$ et $K'_{\text{ind-}\pi}$ du complexon $\pi\gamma$ plus faible que K' de $\pi\gamma$.

entre pH 3 et 10 où la meilleure stabilité:
 méthode directe qu'à ces valeurs de pH, la cation métallique ne doit pas précipiter sa forme hydroxyde.

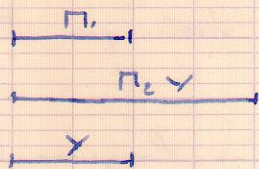
• par retour.



la 1^{re} cation π_1 additionnée de cation γ , la cation ne précipite pas (par temps plus soluble). puis on tempore. ($\pi_1\gamma$ reste). on titre excès de γ par π_2 .

exigence de stabilité-complexon avec $K'_{\pi_1\gamma} > K'_{\pi_2\gamma} > 10^7$

• par déplacement.




indifférent si complexon $\pi_1\gamma$ et ind- γ sont plus stable, où le visage ind est plus net.

avec $K'_{\pi_1\gamma} > K'_{\pi_2\gamma}$

$K'_{\pi_2\text{I}} > K'_{\pi_1\text{I}}$

où: $\pi_1 = \text{Ca}^{2+}$, I = noir eriochrome T

$\pi_2 = \text{Mg}^{2+}$.

$\pi_{\text{Ca}} \gamma = \pi_{\text{Mg}} \gamma^{2-}$ ajoutés de milieu, en concentrations
assez faibles.

+ complexométrique sélective.

pour les dosages cation de mélange de cation.

• masquage des cations.

ajout coordina \ominus de milieu qui soit fortement
complexant vis à vis des ou des cations
indésirables.

$\text{CN}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ complexes organés
très stables, cations masqués.

$\text{I}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$

$\text{F}^- \rightarrow \text{Th}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$.

— fait 2 dosages : le 1^{er} en agent masquant,
le 2^e avec agent masquant. utiliser pour doser
mélange $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$.

• précipitation de cations.

mélange $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$, pH = 12-13, en présence
EDTA, on précipite hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

dosage Mg^{2+} seul à pH = 13.

• choisir des pH.

$\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ dosés par EDTA.

$\text{p}K_{\text{Ca}} = 10,7$

$\text{p}K_{\text{Fe}} = 25,1 \rightarrow$ largement plus stable, on peut
travailler à pH acide (3) pour le dosage.

le complexe calique n'est pas des H stable.

+ continuation complexométrique.

• ions alcalins K^+, Na^+ .

on utilise le sel de Strong. uranyl acétate
de Mg^{2+} . lorsque mis en présence sodium à doser
— forme précipité uranyl acétate de Mg et Na

on isole un précipité, le lave, puis dose le Mg par EDTA.

méthode déterminée.

pour K^+ , \approx dosage, réactif = cobaltinitrite; de K insoluble précipité puis dosage cobalt.

anions.

pas titrable par EDTA.

phosphate précipité \rightarrow phosphate ammoniacal magnésien.

dosage Mg^{2+} par EDTA.

II mise en œuvre de la mercurimétrie.

+ def.

Σ méthode utilisant ion Hg^{2+} pour donner les coordonnées de Hg^{2+} .

nombre coordination égal ≈ 6 . capable accepter 4 doublets électroniques. ca: Cl^- .

+ principe (Cl^- par Hg^{2+})



$$K_1 = \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}][Cl^-]} = 10^{6,7}$$

$$K_2 = \frac{|HgCl_2|}{[Hg^{2+}][Cl^-]^2} = 10^{14}$$

$$K_3 = \quad = 10^{15}$$

$$K_4 = \quad = 10^{16}$$

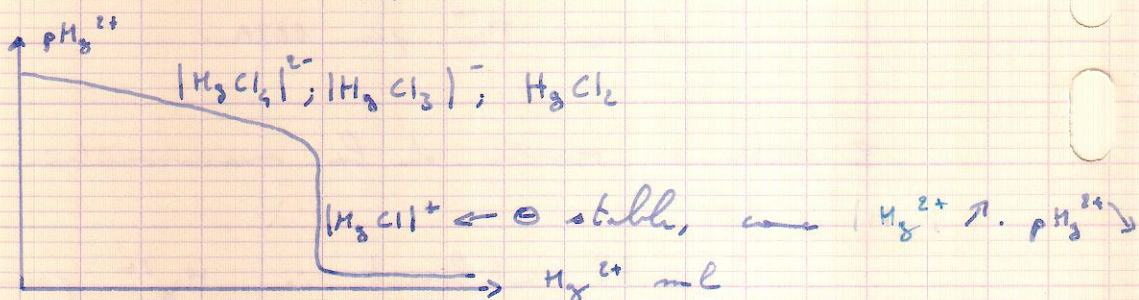
etc. élevés, voisins, mais K_1 pas stable par rapport aux autres.

avec Hg^{2+} très faibles

cette come ne pu voir lorsqu'on forme un
 dernier complex $[HgCl_5]^{2-}$ ou complex $HgCl_2$.
 passage $[HgCl_6]^{2-}$ vers $HgCl_2$ lors du dosage Cl^-
 par Hg^{2+} .

ligne courbe $Hg^{2+} \rightarrow$ complex 2 - stable
 ce passage provoque dans la ligne une conc importante
 de Hg^{2+} .

+ courbe potentiométrique.



el de Hg pour mesure potentiométr. immobilité à
 gte de Hg pendante. pas capillaire de Hg
 qui stable.

utilisation ind métallochromique.

+ min e évidence pE.

- nitrosopentacyano ferate III

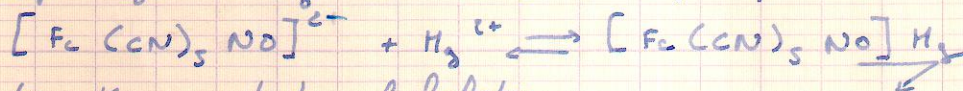


methe de Votocela et Karpovels.

qd est ind se trouve e milieu acide \rightarrow forme
 liaacide. acide nitrosopentacyano ferrique.

2 valeurs de pK au voisinage de pH=1.

lorsque ajout Hg^{2+} , ces ions vont précipiter.



où K_s produit solubilité.

$$K_s = [Hg^{2+}] \cdot [Fe(CN)_5 NO]^{2-} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

\rightarrow peut calculer à partir de K_s la conc dans
 le milieu e Hg^{2+}

$$[Hg^{2+}] = \frac{K_s}{[Fe(CCN)_5NO]^{2+}}$$

ind: apparition précipité avec aluminium après dil. la turbidité des milieux visible lorsque $[Hg^{2+}] = 100x$ la valeur de la saturation.

donc si $[Hg^{2+}] = K_s \cdot [Fe(CCN)_5NO]^{-1} \cdot 100$.

$$pHg^{2+} = 6,6 - p[Fe(CCN)_5NO]^{2+}$$

en partant de cet équation.

$$[Fe(CCN)_5NO]^{2+} = 5,5 \cdot 10^{-3} M \rightarrow \text{conc} = 0,38\%$$

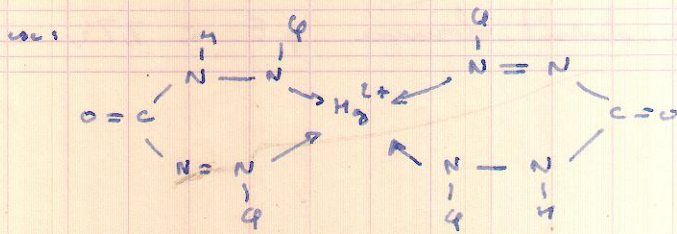
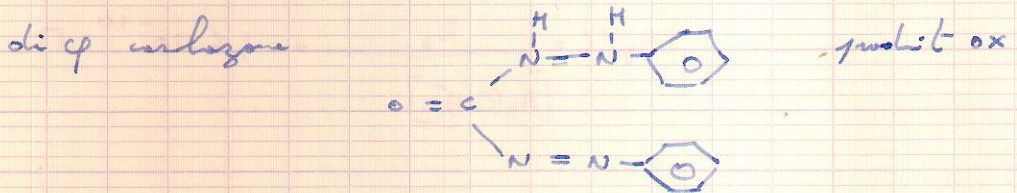
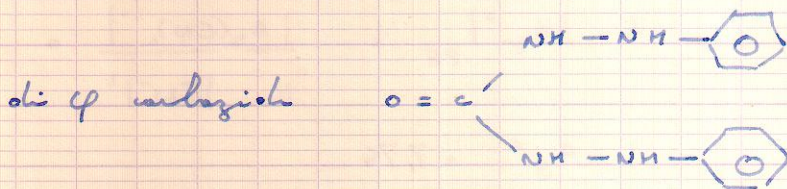
$$2,5 \cdot 10^{-2} M \rightarrow \text{conc} \neq 0\%$$

principe de Volacel - Karpach.

la précipité n'apparait qu'en présence des anions communs, soit anion oxygénés (NO_3^- , SO_4^{2-}) pas de halogénures, ces anions mercuriques ne sont pas ionisés \rightarrow ne se comportent comme des complexes mercuriques.

autre précipité avec et sans permanganate. On titule par le NO_3^- en sol de halogénure à blanc. milieu acide. précipité apparaît après pH, qd excès Hg^{2+}

- diphényl carbozole (méth de Dubsky).
Schalo & Schalo.



ind. unicolore, violet intense.

+ → soln⁰ pas exacte, ce n'est pas Et I.
meu ajuster le titre.

— utiliser le NaCl fondre → état pur. N/10.

II min en cause de la cyanure argentimétric.

+ principe

liaison - Demigis.



si on continue à ajouter ion argent → forme⁰
précipité très insoluble de Ag_2CN .



$$K = \frac{[Ag(CN)_2]^-}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^4$$

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Ag(CN)_2]^- = 9 \cdot 10^{-12}$$

en pE : la précipité de Ag_2CN apparaît.
méth. initiale

les crues par défaut,

$$[CN^-] = 0,1 \text{ M. par } [Ag^+] = 0,05 \text{ M.}$$

$$\hookrightarrow [Ag^+]_{pE} = \frac{[Ag(CN)_2]^-}{K \cdot [CN^-]^2} = 1,82 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$pAg^+ = 7,74.$$

à la précipitation.

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Ag(CN)_2]^-} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ M} \quad pAg^+ = 9,8$$

0- devrait observer pE = 7,74. — fait — observe à 9,8

+ → modification Deming

- lin ammoniaal $0,5 \text{ M}$.

ou limite les pertes de ammonia par forme HCN .

ou \uparrow distance O ammonia. ammonia = inconvient:

even par cois, il sllige de utiliser a tout q-

indication la forme de $\text{Ag} \frac{\text{I}}{2}$ jaune

$[\text{I}^-] = 10^{-2} \text{ M}$.

ou obtenir le pE a un point exacte.

+ applications.

dosage ammonia a meth directe.

dosage Ag^+ par meth indirecte.

dosage I^- qui donne complexe ammonia Ni, Co, Cu.

dosage des anions obt rls de Ag sont insolubles

Métrie - volumétrique.

I généralités.

+ def :

Σ méth titrimétriques qui sont utilisées entre 2 solvant non miscible à l'eau du couple formé par le titrage.

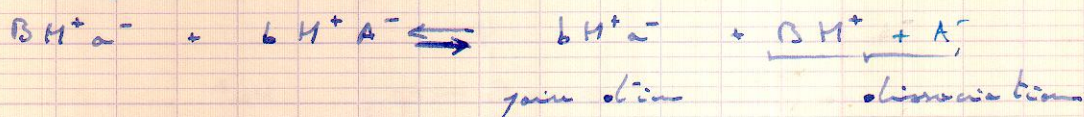
le couple se présente en forme de paire et ions dans le solvant organique.

+ principe.

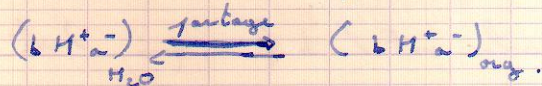
un électrolyte faible par dissociation :



mélange sol de ces 2 types électrolytes :



cette paire ion par dissociation par forme de solvant non miscible à l'eau, suivant l'Eq



paire ion par préférentiellement de solv org si b et aH sont des espèces hydrophobes. partage = déplacement Eq vers la droite

obtention Eq échange quantitative.

+ application.

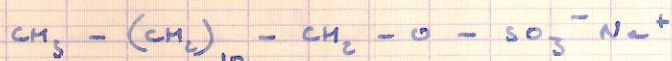
dosage sel ac faible / base forte par une solution
titré et sel ac faible fort et de base faible.
et inversement.

II. min en œuvre.

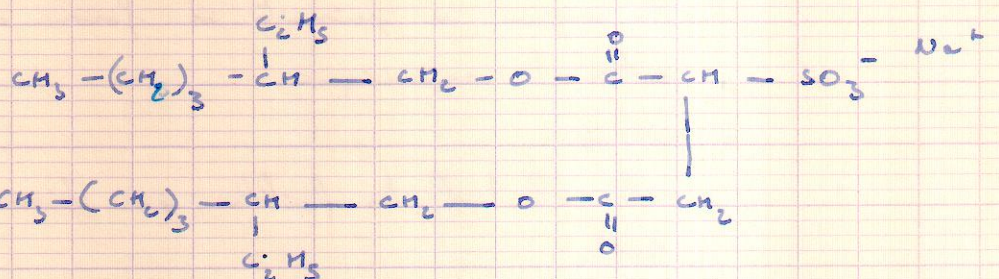
+ solutions titrées.

sels ac faible et base forte. sels alcalins d'ac
organiques. les sel titrés entre 10^{-2} et 10^{-3} M.

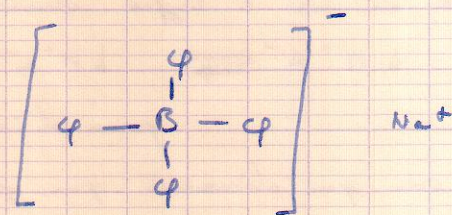
- lauryl sulfate de Na (LS) (C18)



- dioctyl sulfo succinate (DOSS) (C20)



- tétraéthyl borate de Na (TEPB)



- stannage

sur sel a F / b f qui est le chlorhydrate
de pyoverdine.

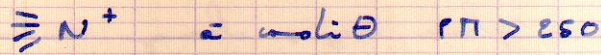
+ solvants

chloroforme, non miscible à l'eau. qd dosage impur
lanique, une fois dissoute par une forte
le sulfate d'ac alcalin sel a F / b f.
très utilisé en pharmacie.

III applications.

dosage au f et base f

- par le benzyl sulfate de Na



dialcyles, amines III, phénazines

- par le DSSG.



- par le TPB



- avantages sur potentiométrie.

plus sensible que pour acidimétrie lors faibles.

→ contrôle des médicaments lors f. ou p.

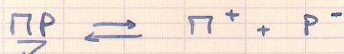
solu org → capable de dissoudre excipient lipophile
de la forme galénique, ou contrac \ominus .

Argentimétrie.

échange d'ions en milieu hétérogène.

I généralités

+ écriture des équilibres.



+ def

Σ meth titrimétriques qui utilisent formation sels d' Ag^- insolubles.

+ sels d' Ag^- insolubles.

solubilité variable selon pH.

- en milieu acide: halogénures d' Ag^- (AgF pas insoluble)

thiocyanate d' Ag^- AgSCN . ou chlorure de nitrique.

car le nitrate = sel très soluble AgNO_3

- milieu neutre: cyanure ou sulfure d' Ag^- , peuvent

être dissous de ac forts. oxalate, chromate et

carbonate d' Ag^- , peuvent en solution de ac faibles.

- sels peu solubles: arséniate, phosphate, sulfate, sulfite

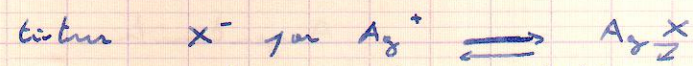
borate, carbonate, et fluorure. ces sels solubles en milieu

acide, si présents de milieu filtration, créent interférences

\rightarrow capable de s'adsorber à la surface d'autres précipités

de sels d' $\text{Ag}^- \rightarrow$ coprecipitation.

+ principe.



on précipite le plus insoluble.

au pE: sol pure de Ag_2X qui n'a dissous - fonction produit de solubilité.

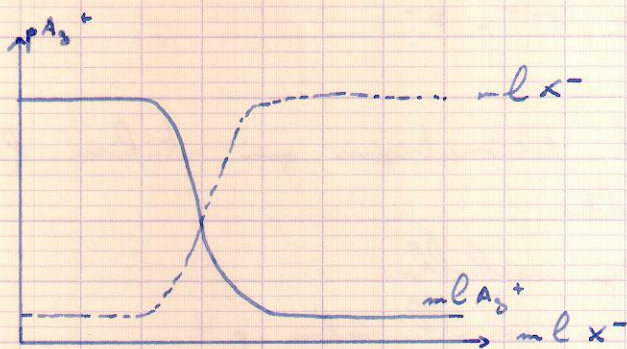
$$K_{s, Ag_2X} = |Ag^+|^2 |X^-|$$

$|Ag^+| = |X^-| \neq 0$ si très insoluble.

au voisinage pE, on a θ brutale des conc de Ag^+ et X^- qu'il faut distinguer.

+ courbes de titrage.

- titrant = Ag^+



t_0 t_1

t_0 : Ag^+ X^-

t_1 : Ag_2X formé $|Ag^+| = \frac{K_s}{|X^-|}$

$$p|Ag^+| = -\log K_s + \log |X^-|$$

pE: sol sat de Ag_2X

$$K_s = |Ag^+|^2 \rightarrow p|Ag^+| = \frac{1}{2} \log K_s$$

après: sol pure de Ag^+ $pAg^+ = -\log |Ag^+|$

- titrant.

les 2 équations.

II méthode de mixe en évidence du pE.

+ méth EC

- amperométrique : $i = f(\text{ml } \text{Ag}^+)$
- potentiométrique : $E = f(\text{ml } \text{Ag}^+)$
- électrodes : 1 de ref quelconque colonial qui fournit Cl^- lors titrage par Ag^+ , Ag^+ peut contenir sol interne de KCl propre à l'électrode ou colonial.



Ag^+ → précipitation à l'intérieur du verre fritté.
il n'y a plus de contact électrique, il n'y a plus d'él de ref.

on ajoute, on enveloppe l'él un colonial dans un alliage
en verre muni d'un verre fritté où l'on y met le KNO_3
↳ assure la conductibilité électrique

Ag^+ peut diffuser un peu, rien ne se passe
él de travail = él de Ag^+ .

+ indicateurs visuels.

ind de Ag^+ , ou X^- , ou Ag_2X

- indicateurs de Ag^+

anions précipitants Ag^+ , précipité coloré, le + employé
de méth de Mohr : chromate CrO_4^{2-}



halogénures de Ag blanc, AgI jaunâtre

$$K_s \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,3 \cdot 10^{-12} = |\text{Ag}^+|^2 |\text{CrO}_4^{2-}|$$

↳ $|\text{Ag}^+| = \sqrt{\frac{K_s}{|\text{CrO}_4^{2-}|}}$

c'est la conc juste mes pour que le chromate précipite.

$$\text{si } |\text{CrO}_4^{2-}| = 10^{-2} \text{ N}$$

La précipitation commence qd $|\text{Ag}^+| = 10^{-5} \text{ N}$.

$$K_s \text{ AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad |\text{Ag}^+| = \frac{K_s}{|\text{Cl}^-|} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-8}$$

calcul \rightarrow précipitation AgCl soluble lorsque $|\text{Ag}^+| = 10^{-8}$.

chromate précipite seulement si $|\text{Ag}^+| = 10^{-5}$.

chromate précipite qd H Cl^- mes précipité.
juste après le pE.

\rightarrow condi \emptyset p \emptyset l insoluble entre 6,5 et 3

\rightarrow absence Ag_2CO_3 se solubilise pour 6

ou chroma 3, $\text{Ag}_2(\text{OH})$ précipité.

me neutraliser milieu par addition de carbonate de Ca solide à état galviquement.

\rightarrow dosage Cl^- et Br^- ; iodure très absorbant, ion de qd taille \rightarrow restreint ions du milieu.

pour le dosage: sol très alcalins \rightarrow pas de double

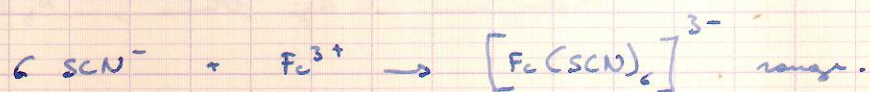
pas pour éviter cations précipitant chromate (Ba^{2+} , Pb^{2+} présents)

- indicateur X^- .

inconvenient: 1 seul indicateur de thiocyanate.

dosage thiocyanate.

SCN^- chargeur: Fe^{3+} coloration rouge.

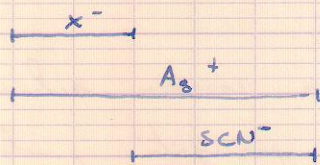


stabilité \rightarrow $(\text{Fe}(\text{SCN})_6)^{3-}$ et Ag_2SCN .

étant donné K_s , $AgSCN$ se forme plus tôt.
 avec thiocyanate en défaveur de sel par rapport à Ag^+ .
 on titre milieux $Fe^{3+} Ag^+$ par SCN^- .

sels ferrugineux fortement colorés, on doit choisir un
 sel peu coloré, l'album ferrugineux, sulfate (double)
 ferrugineux ammoniacal
 comme les autres anions.

↳ utilisation de méth. en retour. méth. Chyvert & Volard.



précision élevée de solubilité relative
 solubilité $AgSCN \gg$ solubilité AgX .

par I^- et Br^- . avec $AgCl$ $K_s AgCl = 100 K_s AgSCN$
 on risque en excès, grande précipitation rigoureuse
 précipité par centrifugation, le surnageant est titré
 par le thiocyanate.

dosage de I^-

on connaît iod. I^- : amidon \rightarrow col. bleue.

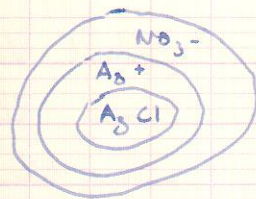
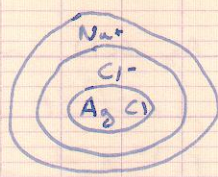
lorsqu'il est en présence de $I_3^- (\rightleftharpoons I^- + I_2)$.
 iodure par Ag^+ , après pE, dissiper \emptyset iodure,
 dissiper \emptyset I_3^- , décoloration du complexe ion
 amidon.

- indicateurs d'absorption de AgX

phénomènes d'absorption, méth. Fajans

principes: les halogénures d' Ag = précipités colloïdaux
 peuvent adsorber important, leur surface, de $n \times$
 ions (anions ou cations) viennent se fixer.

interne vis à vis ions qui constituent précipité
 surtout pour Cl^- et Ag^+ .



couche anionique ou cationique. ↑
 après pE, on a formé le mon de précipité.
 ion - excès = Ag^+ , précipité $AgCl$, + couche Ag^+ ,
 + couche NO_3^-

utilise phénoméne absorption : on choisit anion
 ou cation coloré

- ind anioniques comme sélénure, puis après pE
 s'absorbent sur précipité, colorés = fluorescences,
 corines, (titres bromofluorescences), turtrazine.

- cations : on ion Na^+ , avant pE, ind
 s'absorbent sur précipité et le coloré, après pE
 déplacé vers sol et le coloré.

colorant : rhodamine B, phénosafranine.

III mise en oeuvre de l'argentimétrie.

+ solutions titrées

par $AgNO_3$: $\frac{N}{100}$ et ses multiples, obtenu

à l'état pur. pure après olivication

par échange de K, de NH_4^+ , inconnus et très
 hydroscopiques, ce ne sont pas étalons primaires, on
 ajoute sur $AgNO_3$

+ étalon argentimétrie : le + utilisé = NaCl fondre
 obtenu à l'état pur.

+ méth

Note : Cl^- et Br^- , ainsi que Ba^{2+} et Pb^{2+} , arsénite
 et phosphate précipitent de Ag^+ .

Changement - Volhard : Hs les anions précipitent de Ag^+

= anti K_s inf = K_s de $AgSCN$

Le cas possible, absorption Ag^+ sur précipité, erreur par excès. on agit sur sol et non précipité.

pour H₂O car on a $K_s > K_s$ de $SCN Ag$, on doit isoler le précipité par filtration pour éviter erreur par défaut de SCN^- , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} cation à H₂O halogénures de base organique insolubles, à H₂O ac organique ou donnant sol insolubles.

Faisons: Cl^- , I^- , Br^- , SCN^-

Gravimétrie.

I généralités

+ def

basi na même de masse

méthé générale : précipité, résidu et évaporé θ , résidu et contraction.

II conditions et obtention des précipités.

+ problèmes.



pour lavage, riches, et pour

pour Q de A de solution de A ou objet.

me rx $A + B =$ stœchiométrique.

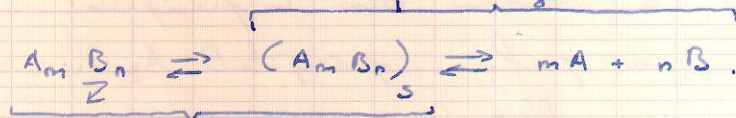
me choisir correctement B. les conditions de précipitation, les conditions de la séparation des précipités, lavage, riches.

+ choix du composé.

• solubilité s

• produit solubilité $K_s =$ produit ionique max compatible avec l'absence de précipitation = produit ionique observé dans une sol θ saturée du précipité en question.

eq homogène.



eq hétérogène

$$K_s = |A|^m |B|^n$$

plus K_s faible, plus précipité insoluble
unité mol^(m+n) / l^(m+n).

S = conc - d/l de la solution saturée de la substance.

$$S = |A_m B_n|_s, \text{ cette solubilité.}$$

$$S = \sqrt[m \cdot n]{K_s} \text{ - d/l.}$$

de précipité des cas: K_s employé.

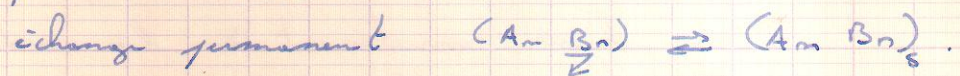
sur choisir composé le + insoluble possible.

sur moléculaire: sur en le + élevé possible.

état physique du précipité: il doit être le même cristallin possible, éviter précipité amorphe ou polymorphe.

les cristaux de gros taille, gros purité.

les précipiter lentement la précipitation, ajouter réactif précipitant progressivement pour former germes cristallins autour desquels la cristalline se poursuit. naissance des cristaux.



lors ajout gte, forte conc, \rightarrow précipitation -
- lieu homogène. très bonne méthode.

+ choisir des conditions.

- phénomène d'ion commun.

équilibre de nos précipités par addition ion commun avec le précipité.

ex: former précipité $AgCl$. neutraliser Cl^- par effet d'ions communs.

↳ excès réactif de milieu. que ne leur précipite.

- p^b 0°C

inverse si cas au endo thermique.

3 précipité pour laquelle halum dissolu 0 inf à 0°C

↳ Rx exo thermique.

$\Delta H < 0$, si chauffage, on favorise la précipité 0
his rare avoir le contraire.

ex: Li_3PO_4 .

$\Delta H > 0$, rx endothermique, dissolu 0 iso T,

si 0°C ↑, empêche précipité 0, nec avoir → 0°C.

maintien lentem précipité 0 nécessaire → on laisse
refroidir lentement.

- agitation.

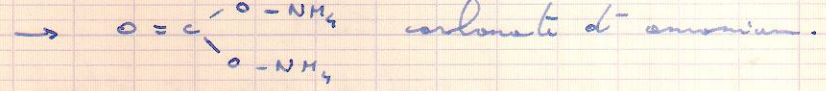
lors agent réactif, zone très concentrée, agité 0, on
nivelle et invite les hyperconcentré 0.

→ c - lin homogène.

fabriquer réactif titrant de la milieu

associer Rx chimique qui fabrique ce réactif précipitant

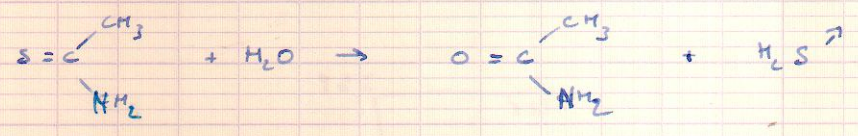
• OH^- : chauffage de l'urée $CO(NH_2)_2 + 2H_2O$



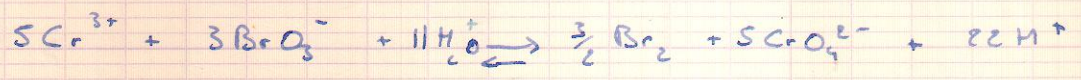
caractère alcalin, ajoutent OH^- .

• H_2S pour précipité sulfures.

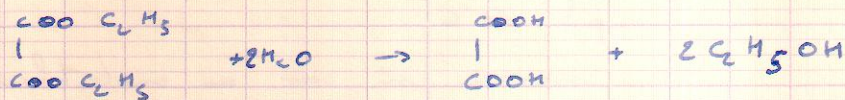
α thioacétamide



• CrO_4^{2-} , oxyde 0 Cr^{3+} par BrO_3^-



• analyse. hydrolyse de l'acétate d'éthyle.



+ séparation, lavage, séchage.

filtrer : sur papier avec précaution papier filtre exempt de substances minérales, on colle le papier sur filtre sans endre.

filtrer sur verre filtré à condition de tenir au préalable.

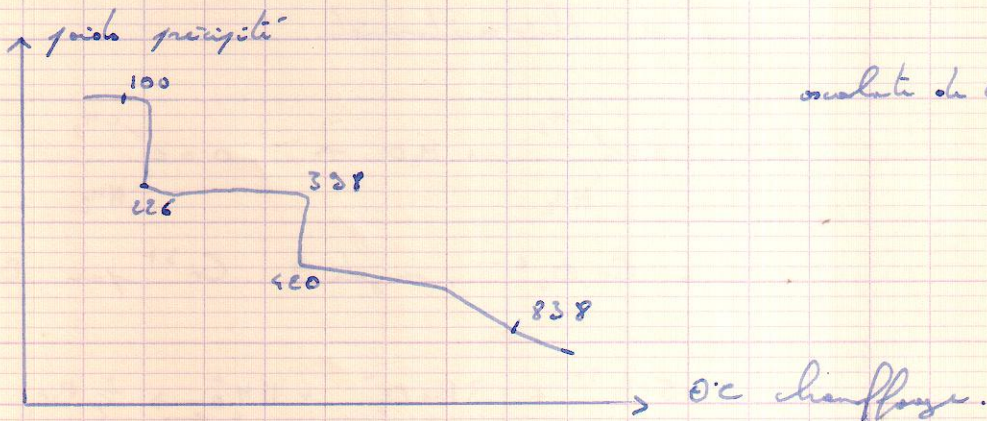
lavage délicat : si on supprime ions précipités on provoque inverse du effet coagulant.

mise du solvant, en lavage eau + ions précipités, en lavage avec eau + le précipité à état de saturation, sans phase solide.

séchage : facile si solvant volatil. à 100°C pas de distorsion. pour obtenir entre 0°C on ne mélange acétone.

amené à 0°C ambiante, région de incrustation de l'humidité ; exsiccateur. (+ P₂O₅, H₂SO₄ conc, CaCl₂

Le séchage peut se faire à étuve au four, étape délicate, ne pas décomposer le précipité ne connaître l'ellure de la courbe de pyrolyse.



pour savoir θ c à se gas digorer, enregistré par
le thermobalan de Chevenard.

+ cours creurs.

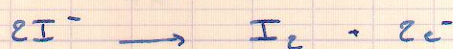
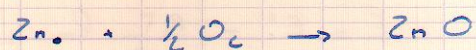
- balance + manipulation.
- coprésipité θ : forme θ plusieurs précipités unille.
ayant propriétés voisines, s'intercalent de mailles
du précipité. in.
- inclusion : englobement de - contenant de
mailles cristallines, observé surtout lors, des précipité θ
rapides.
- dosage θ : fissure θ à la surface du précipité, l'expirimen
- tu que $A =$ la surface, mes avoir gros cristaux.
surf gros cristaux $<$ Σ surf petite cristaux.

Oxydo-réduction.

base sur des eq ds lesquelles on trouve des e^- .

Oximalité
+ d'ifs

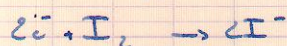
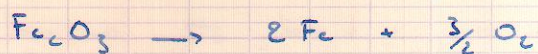
oxydant : perte de e^- , apport oxygène.



degré ox \uparrow au cours oxydation.

oxydant : composant acide d'éléments.

réduction : gain e^- , gain O .



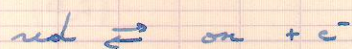
\rightarrow degré ox.

capable d'être réduits facilement.

rx redox : e^- n'est pas à l'état libre dans une solution comme H^+ .

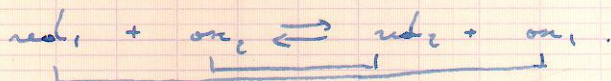
\rightarrow couples oxydo-réducteurs

e^- échangé entre 2 couples oxydo-réducteurs.



(donneur) (accepteur).

écriture Rx redox





+ équivalent redox, normalité.

fraction de -valence capable accepter ou donner 1 électron
gramme



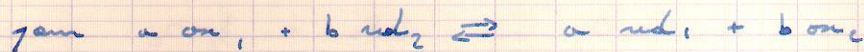
un sol normale redox, referer un conc de 1 eq gramme
ou un mol par litre.

+ potentiel redox.

diffus possible ou un mol d'ion complex $\rightarrow pK_A$ complex
ou/lans.

$$\text{expression: } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{red}|^c}{|\text{ox}|^a}$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C} : E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{|\text{red}|^c}{|\text{ox}|^a}$$



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{|\text{red}_1|^a |\text{ox}_2|^b}{|\text{ox}_1|^a |\text{red}_2|^b}$$

potentiel normal (E°)

c'est potentiel quand $|\text{ox}_1|^a |\text{red}_2|^b = |\text{ox}_2|^b |\text{red}_1|^a$

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,06 \log \frac{|\text{Fe}^{2+}|}{|\text{Fe}^{3+}|}$$

$$E = E^\circ \text{ qd } |\text{Fe}^{2+}| = |\text{Fe}^{3+}|$$

cas où interviennent le proton.



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Pn}^{2+}]}{[\text{PnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$E'_0 = E^\circ - 0,036 \text{ p}H.$$

convention $\text{p}H=0$ $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

potentiel normal apparent.

q⁻ on peut observer tel q⁻ il apparent de certaines conditions du milieu.

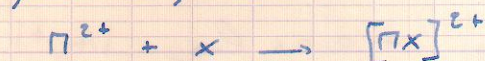
complexes Θ , acides, précipité Θ parasites \rightarrow potentiel normal apparent E'_0 .

avec $K\text{PnO}_4$.

$$E = E'_0 - \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Pn}^{2+}]}{[\text{PnO}_4^-]} - \frac{0,06}{8} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

le potentiel \rightarrow lorsque $\text{p}H \neq 0$.

par complexes Θ .



\downarrow



constantes de stabilité des complexes.

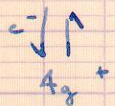
$$E = E^\circ - 0,06 \log \frac{[\text{Pn}^+]}{[\text{Pn}^{2+}]}$$

$$[\text{Pn}^{2+}] = K_{\text{com}} \left(\frac{[\text{PnX}]^{2+}}{[X]} \right) \quad [\text{Pn}^+] = K_{\text{red}} \frac{[\text{Pn}^+]}{[X]}$$

$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{K_{\text{com}}}{K_{\text{red}}} - 0,06 \log \frac{[\text{PnX}]^+}{[\text{PnX}^{2+}]}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{E'_0}$

en particulier: 1 seule des 2 formes est complexée



$$E = E_0 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log |\text{Cl}^-|$$

$$E = E_0' + 0,06 \log \frac{|\text{X}^{2+}|}{|\text{X}|}$$

E_0' petit si complexe stable.

E_0' petit si racine de X.

Equilibres redox et complexation:



Cl^- oblige Eq redox Ag^+/Ag , oblige et qualif solubilité AgCl .

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \log \frac{|\text{Ag}^+|}{|\text{Ag}^+|}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log |\text{Ag}^+| \quad K_s = |\text{Ag}^+| |\text{Cl}^-|$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{K_s}{|\text{Cl}^-|}$$

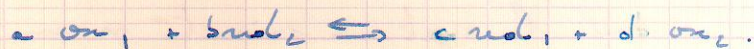
$$E = E^{\circ} + 0,06 \log K_s - 0,06 \log |\text{Cl}^-|$$

plus K_s faible, plus le potentiel \rightarrow .

plus $|\text{Cl}^-| \uparrow$, plus $E \rightarrow$

Equilibre redox et couple de titrage.

+ constante d'équilibre redox (K).



$$K = \frac{|\text{red}_1|^c |\text{ox}_2|^d}{|\text{ox}_1|^a |\text{red}_2|^b}$$

on démontre que K dépend des E_{01} et E_{02}

$$\log K = \frac{n(E_{01} - E_{02})}{0,06}$$

+ quantité limitée de la rx (Q)

en degré d'avancement de la rx redox.

s'exprime en rapport.

$$Q = \frac{|\text{ox}_c|}{|\text{red}_c|} \text{ en pE.}$$

$$\text{si } a=c \text{ et } b=d \quad \frac{|\text{ox}_c|}{|\text{red}_c|} = \frac{|\text{red}_c|}{|\text{ox}_c|}$$

\Leftrightarrow K devrait égale au rapport :

$$K = \left(\frac{|\text{red}_c|}{|\text{ox}_c|} \right)^{a+b} \text{ ou } K = \left(\frac{|\text{ox}_c|}{|\text{red}_c|} \right)^{a+b}$$

$$Q = K^{1/(a+b)}$$

+ couple de titrage redox.

exprime Δ de E de la rx θ en fonction des E_0 de réactif titrant.

dosage red par ox.

- avant pE:

si E_0 de chq couple suffisamment \neq , rx très déplacée
à droite:

avant pE: forme red₂; forme ox₂ et la
la forme red₁.

seule le syst II prend sa forme complète.
le potentiel observé est ignoré par le couple
titré.

$$E = E_2^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{|\text{red}_2|^b}{|\text{ox}_2|^a}$$

au pE

supposition: a = c b = d

eq. très diluée = droite.

$$a |\text{ox}_1| = b |\text{red}_2|$$

$$a |\text{red}_1| = b |\text{ox}_2|$$

le potentiel observé:

$$(1) E_{eq} = E_{01} - \frac{0,06}{n} \log \frac{|\text{red}_1|^a}{|\text{ox}_1|^a}$$

$$(2) E_{eq} = E_{02} - \frac{0,06}{n} \log \frac{|\text{red}_2|^b}{|\text{ox}_2|^b}$$

pour exprimer le potentiel en fonction des syst.

$$(1) \times b$$

$$(2) \times a$$

puis $\Sigma(1) + (2)$

$$(a+b)E_{eq} = b E_{01} + a E_{02} - \frac{0,06}{n} a \cdot b \cdot \log \frac{|\text{red}_1|^a |\text{red}_2|^b}{|\text{ox}_1|^a |\text{ox}_2|^b}$$

les conc. $|\text{ox}_1|$, $|\text{red}_2|$ sont égales

$\hat{=}$ donc pour $\text{ox}_2 = \text{red}_1$

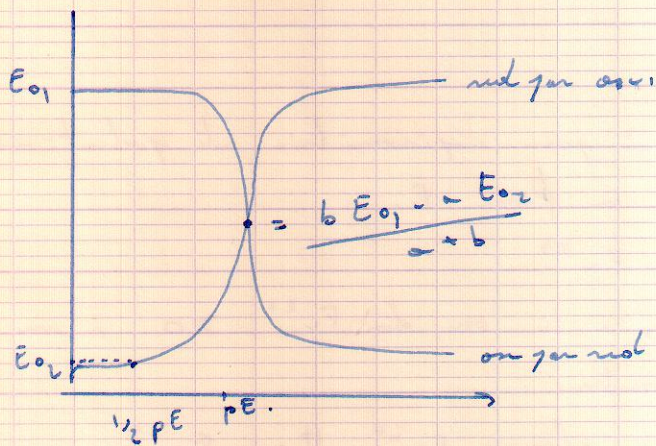
annule tous les log.

$$E_{eq} = \frac{b E_{01} + a E_{02}}{a+b}$$

après pE.

couple majoritaire de la solution. solution qui
est l-pE, sans sur syst.

$$E = E_1^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{|red_1|^a}{|ox_1|^a}$$



et ind inactive à l'électrode de Pt.

- dosage inverse. (ou sur red)

avant pE: $E = E_1^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{|red_1|^a}{|ox_1|^a}$

au $\frac{1}{2} pE$: $|forme ox| = |forme red| \quad E = E_1^{\circ}$

au pE: $E = \frac{bE_1^{\circ} + aE_2^{\circ}}{a+b}$

après pE: $E = E_2^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{|red_2|^b}{|ox_2|^b}$

méth de mix et indication de pE.

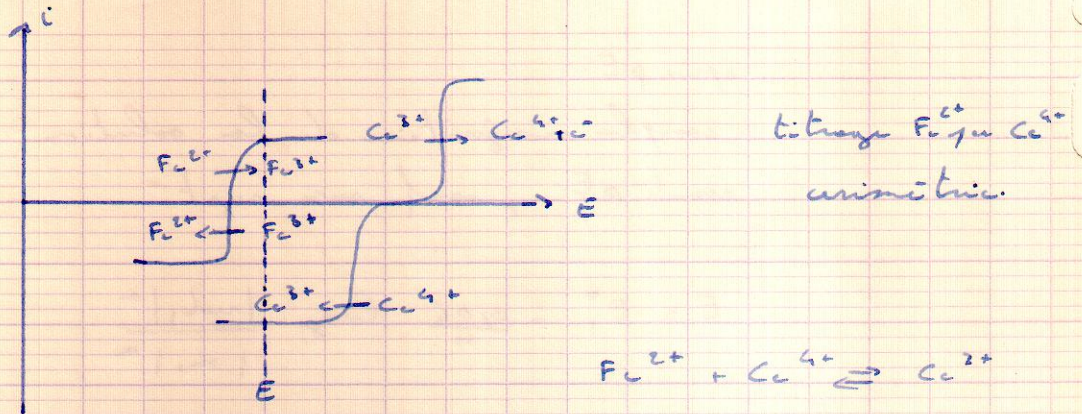
+ électrochimie.

• potentiométrie

• gravimétrie

• électrodes: 1 de ref, 1 ind, syst et soln O → électrode

redox: un métal inattaquable Pt, Pd...



il les \approx pour unimétrique et potentiométrique.

après: on fixe E.

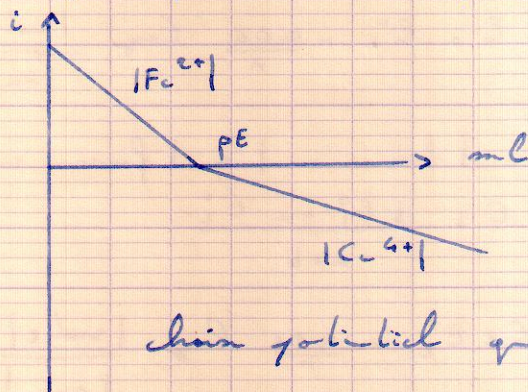
$\approx t_0$: Fe^{2+}

ids: i on du $Fe^{2+} > 0$, on progressivement diminue.

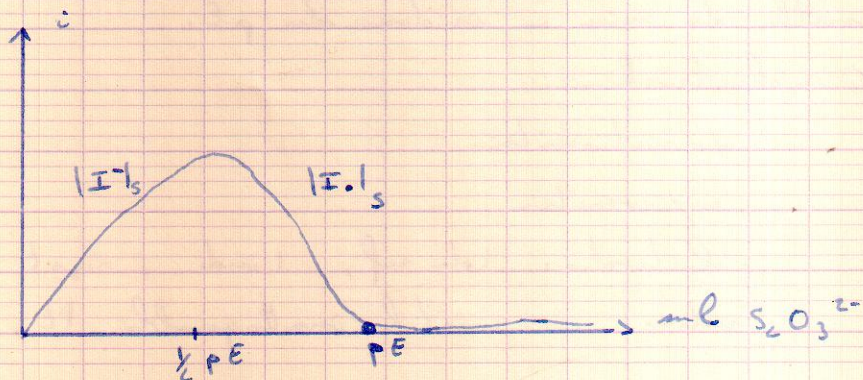
en pE: absence Fe^{2+} , il y a Fe^{3+}

que si on a Ce^{4+} en solution.

après pE: Ce^{4+} gouverne i du courant.



unimétrique à quel ind. DSEP. I^- par $S_2O_8^{2-}$



+ indicateurs colorés.

sur Σ organés de la rx, soit seulement esp ionique,
soit ind redox, prenant le E de la solution.

- subst de la solution colorés. lors de la
monoprotométrie, MnO_4^- est violette.

iodométrie I_2 est blanc dans eau, violet de HCCl_3
iode capable former un complexe bleu avec amidon.

- indicateurs d'ions.

ex: iode / amido. amidon = ind de la molécule
redox I_2 .

- ind redox.

idea que pour ox / lav.

2. former argent colorés \neq .

changement de coloré Θ au voisinage E_0 des syst ind.
ne coïncider E°_{ind} avec E_{pE} .

. ind bicolorés.

$$E = E^\circ_{\text{ind}} - \frac{0,06}{n} \log \frac{|\text{Ind}_{\text{ox}}|}{|\text{Ind}_{\text{red}}|}$$

a quel moment observe-t-on changement coloré?

mes facteur 10 pour apprécier virage.

$$\frac{|\text{Ind}_{\text{red}}|}{|\text{Ind}_{\text{ox}}|} = 10 \text{ ou } 0,1$$

zone de virage dépend de n.

$$\text{si } n=1 \quad \Delta E = 0,06 \text{ V}$$

$$\text{" } n=2 \quad \text{" } 0,03 \text{ "}$$

$$\text{" } n=3 \quad \text{" } 0,02 \text{ "}$$

si n élevé, zone de virage étroite.

. unicolorés.

le potentiel virage dépend de la sensibilité de la
appréciation coloré Θ par œil, \Rightarrow zone min.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{a}{c-a}$$

a = red min appréciable à l'œil.

c = C_T .

si forme red colorée.

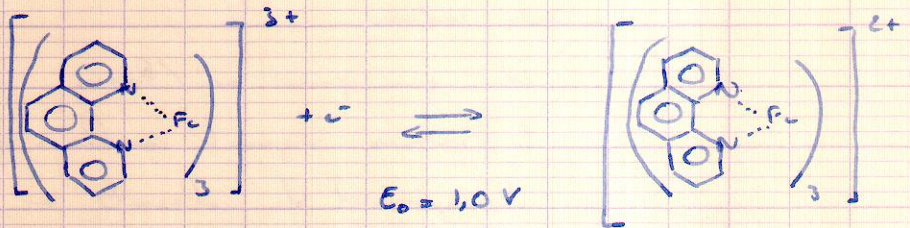
si forme ox colorée $\frac{c-a}{a}$

H dépend de la C_T de ind min = soln 0.

- structures et natures.

. bicolors

- ferrioxine = 1-10 phénanthroline



ox: bleue

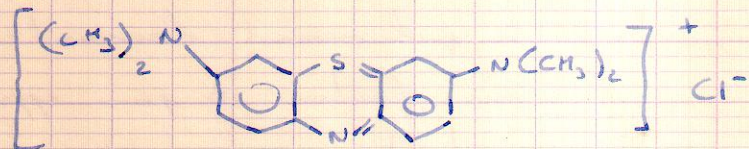
à pH=0

red: orange.

. colorés

- Thiazines.

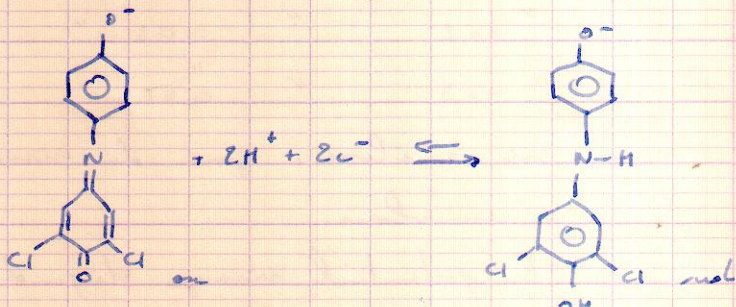
bleu de méthylène.



$E_0 = 0$ à pH=7.

- indophénols

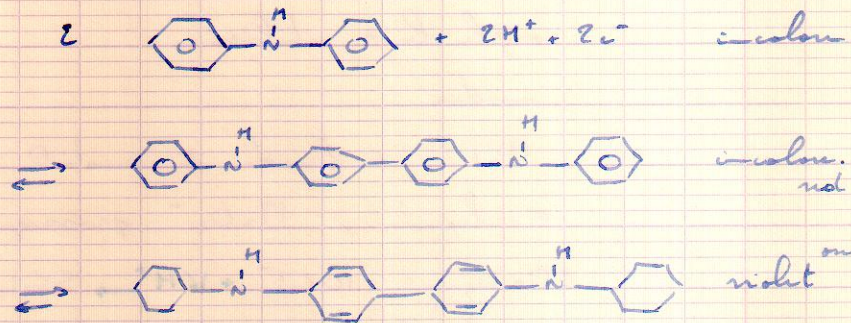
ox: 2,6 dichlorophénol indophénol



$E_0 = 0,20V$ à pH=7,0

- dihydroxyamines.

ex: di of aniline sulfonate de Na.



$$E_0 = +0,76\text{V}$$

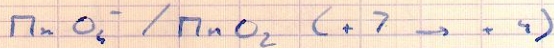
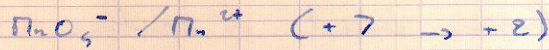
$$\text{pH} = 0$$

principales meth redox.

+ manganimetric MnO_4^-

- def

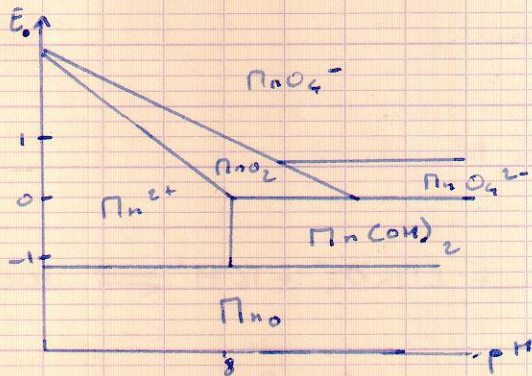
utiliser gamma on de MnO_4^- e couple redox.



multit e jeu $\text{H}^+ \rightarrow \text{pH}$ dependent.



- diagramme \exists couple redox = $f(\text{pH})$



importante e connectie.

- mix e surse.

- couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

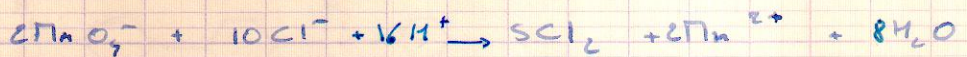
$$E^0 = 1,51\text{V} \text{ a } \text{pH} = 0$$

pour Eq entre $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, sur pH très acide, sinon domine E.

Eq oxydant = $\frac{1}{5}$ de l'in gramme MnO_4^- couple le + utilisé.

- acides

HCl? à froid à 0°C limite, sinon, à chaud, MnO_4^- provoque on des Cl^-



à froid: ne peut pas servir Fe^{2+} . car avec Fe^{2+} catalyse cette Rx.

HNO_3 n'est pas utilisable, sauf traces

HNO_2 qui est oxydable par MnO_4^- .

H_2SO_4 et H_3PO_4 les plus employés.

- solution titrée.

faire titre approximatif. on laisse arriver la solution avant d'inclure et ajuster le titre selon du mat redox titré de son \rightarrow digéner MnO_4^- .

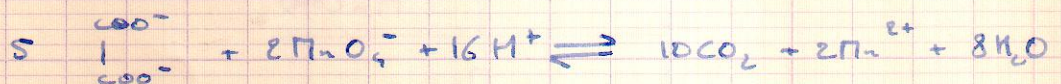
Le sol de MnO_4^- ne conserve que si conc $> 0,1 \text{ N}$. stockage à l'éclaircissage

\rightarrow verre teinté.

si titre $< 0,1 \text{ N}$, sol préparé immédiatement à sol conc.

- étalon.

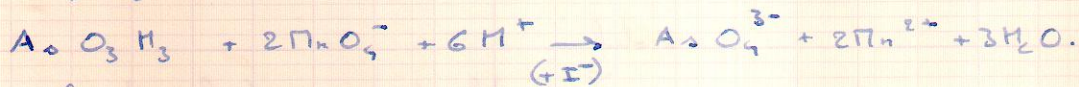
oxalate de Na



Rx lente, on chauffe à 70°C pour avoir

Rx qui s'auto-accélère.

oxydation arriérée As_2O_3



fu.



↳ instable de cas, mais toujours, rôle de sel de Pb
(FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $6\text{H}_2\text{O}$). pP chlor - d'uran

- pE

facile en PbO_4^- violet, PbO_2 , Pb^{2+} incolore.

- couple $\text{PbO}_4^- / \text{PbO}_2$

+ 1,69 V, - utilisé

en voisinage neutralité

l'eq gramme = au $\frac{1}{3}$ de l'ion gramme PbO_4^-

PbO_2 ss forme insoluble même forte, qm
l'albume Θ passage pE.

- applications

meth directes : utilisables facilement, ex: Fe^{2+} , Sn^{2+}
(certain stannum) Ti^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, per hydroal H_2O_2 ,
les persels, les nitrites, ferrocyanures, sulfites.

meth indirecte : Fe^{3+} réduit à état ferreux par
 Sn^{2+} , dosage de Cu^+ . (meth dosage mer de Bunsen)

après on par $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Fe^{2+} oxydés par PbO_4^- ,
ex: dosage Ce^{2+} , précipité avec oxalate, rigore Θ
oxalate, dosage, réoxydés. ion oxalate de précipité
par $\text{PbO}_4^- / \text{H}^+$.

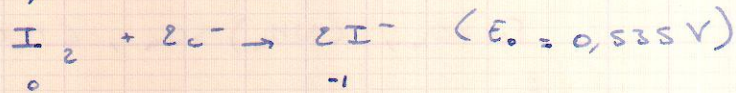
meth par nitrate : CrO_4^{2-} , NO_3^- , Ce^{4+}

+ coulométrique

- def

Σ meth dosage utilisant pouvoir oxydant de I₂ en sus \neq degrés d'oxydation.

- couple I₂/I⁻

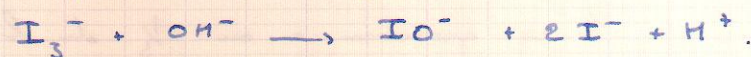


inconvenient, iodure a mauvaise solubilité de cur. b) forme dosage.

solution I₂ avec I⁻ excès, forme I₃⁻.



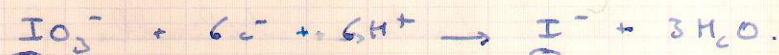
si pH > 10, il y a dismutation



gammae degré d'ion \rightarrow \approx 2 produit d'ion > 100 et < 100
0 \rightarrow +1 et -1

- couple IO₃⁻/I⁻ iodate / iodure.

E redox $>$. E₀ = 1,08V



ne fonctionne q⁻ en milieu alcalin.

- couple IO₃⁻/I₂



- couple IO₃⁻/I₂(+)



E = 1,23V. Rx q⁻ en milieu HCl.

- couple IO₆⁻/IO₃⁻



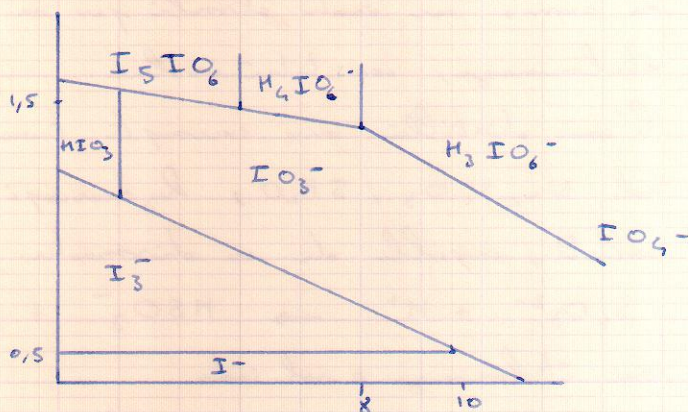
E₀ = 1,60 V.

H₅IO₆⁻ : diprotome θ partiel.

entre 4 et 7 pH: H₄IO₆⁻

pH > 7 H₃IO₆²⁻, milieu très alcalin: IO₄⁻

- diagramme E/pH.



les + acides: les + haut E.

utile pour fixer zone de pH.

- min = incidence du pE.

- I_2 coloré: si solvant oxygéné ou azoté: coloré
brun ou jaune (dilué) coloration du complexe I_3^-
si non azoté ou oxygéné: CCl_4 ; forme I_2
 I_2 de coloration rouge violacé.

rajouté g/lte CCl_4 de con pour observer I_2 .

- amidon (unais d'amidon). $I_3^- \rightarrow$ complexe de
coloration bleu. ne ajoute au voisinage pE.

- bleu de méthylène, avec I_3^- , complexe insoluble
et incolore. col bleu \rightarrow incolore.

- min = autre colorimétrie.

• I_3^- / I^-

dépendance pH faible. E° bas.

on oxyde faiblement, ne agit assez réducteur.

par retour, on peut titrer par $Na_2S_2O_3$.

réduction de I_3^- . on provoque par retour au dosage
de oxydants.

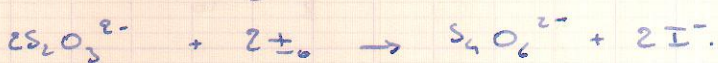
$\frac{3}{5} I^-$ eq gramme $e^- =$ eq gramme de I_3^-

- sol titré : solution isolée, doit se conserver
de verre, en vase bouché par m. plastique. ne
étalonner, car titré évolue.

l'eau distillée sur exemple traces amoniacales. démiter
sol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SH_2O , hydrosulfurique et instable en
solu O , capable de se dissoudre.



ne étalonner à vol iode



on peut ajouter $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl}$.

- étalons : on en red.

red. As_2O_3 anhydride arsénieux. \rightarrow acide de
car, ac arsénique ou AsO_3^{3-} , anion arsénite.



As_2O_3 : 39,3% de pureté.

l'eq gramme = $\frac{1}{4}$ molécule gramme.

par tamponner milieu, on opère en milieu NaHCO_3 .

autre étalon : hydroquinone NH_2-NH_2 ou forme de SO_4^{2-}



l'eq gramme = l'eq -divisé gramme $\frac{1}{4}$.

tamponner par NaHCO_3 , Rx lente, on opère par
milieu, excès d'iode + titrage par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de I.

on: par étalonner sol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

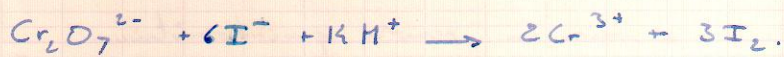


isolé de K, très pur, qu'on titre l'iode lorsque
mis en présence $\text{I}^- + \text{H}^+$.

l'eqivalent $\text{IO}_3^- = \frac{1}{6}$ -divisé gramme.



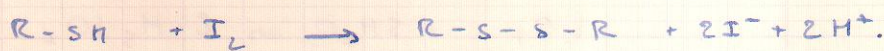
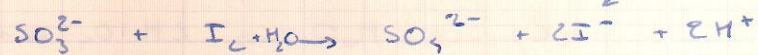
eq $\text{BrO}_3^- = \frac{1}{6}$ molécule gramme.



- applications.

• I_3^- pourrait oxydant.

dosage S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , thiols.



dosage doubles liaisons, compte nb $\text{C}=\text{C}$, même de l'indice d'iodure.

$\text{R-CH=CH-R}'$, forme Θ de 2I \leftarrow puis Θ trans.

analyse instantanée ac gras.

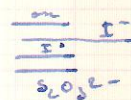
dosage des dérivés transformés $\rightarrow \text{AsO}_3^{3-}$



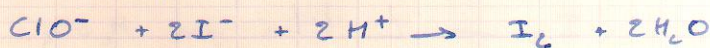
• I^- pourrait réducteur.

utilisé dosage alt $E_0 > 0,53\text{V}$.

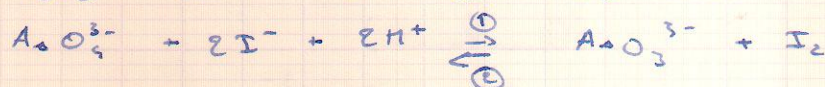
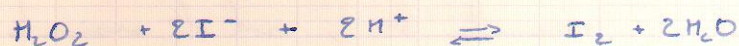
- milieu acide, titre par retour.



ou on fait.



méth de la pharmacopée pour mesure titre d'ion journal.



$\text{AsO}_5^{3-} / \text{AsO}_3^{3-} \rightarrow E^{\circ} > E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ ① - milieu acide.

" " " " " ② " " milieu alcalin

titrable même Cu^{2+} , Fe^{3+} , ferriyanure.



en: dosage \leftarrow retour pour dosage des ions.

ou même par $\text{Fe}(\text{CN})_6$ par OH, l'ionis lors par I^- .

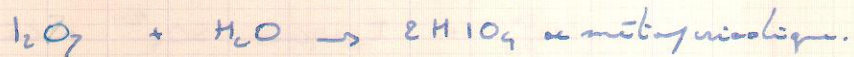
\rightarrow isobrométric.

+ mise en œuvre gravimétrique.

étude syst I^{III} / I^V.

$E_0 = +1,6 \text{ V}$ syst trois ox.

obtention iode VII, par dissolution de I_2O_7 .
soit forme de I ou S H_2O .

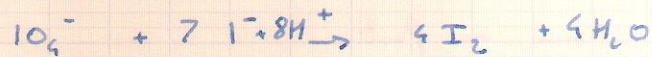


équivalent molaire = 1e^- échangé = $\frac{1}{2}$ molécule
 I^- ac gramme au m de mo mola.

- solution titrée.

par le produit pur, mais ajuster sur sol étalon.
et diluer. C méth.

• méth de Poleyrode. étalonner sur I^- en
milieu acide.



I_2 ensuite titré par H_2SO_4 .

• méth de Fleury et Lange. le red est l'
arsinite III, sol et arsinite en milieu alcalin
(bicarbonate)



arsite arsinite qui est ensuite oxydée par IO_4^-
alcalin.

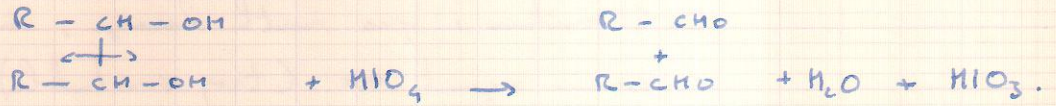
- application.

pourvoir ox important en chimie orga.

l'ac périodique capable oxydée de façon spécifique
des fonctions alcool (alcools $\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$)

deuxième faite par malalrade. sur pour étudier
produits polyoligomères = produits mérit. compter les
liaisons et diols.

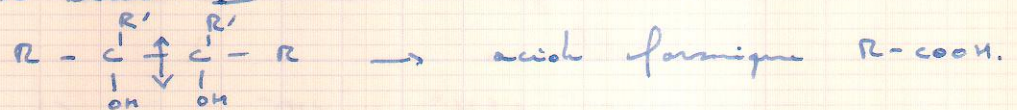
un marche pas plus que β diols. pas d'oxygène Θ l-c-c.



qui même de l'ox

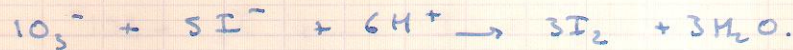
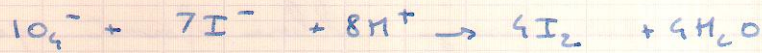
- même au iodique formé, ce qu'on dit que restant.
quantité d'alcool formé

si alcool III



divers iodés iodés.

- sol iodure en - les acide.



iodure formé obtenu par le $S_2O_8^{2-}$.

- 1^{er} titrage iodure avant Rx sur alcool.

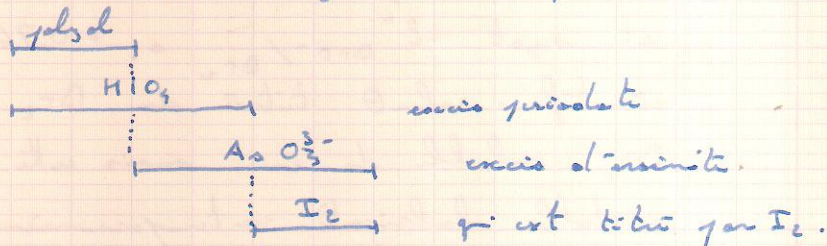
↳ dosage IO_4^- .

- 2^e essai après ac Θ sur les polyols.

↳ dosage comme $IO_4^- + IO_3^-$.

par différence, on a la Q iodate formé lors ox des
polyols.

• méthode Fleury = méthode par double retour.



plus précis que en d'habitude.

+ bromométric et chlorométric.

chang - étendu.

Br métric : limité à pouvoir ox de Br_2 , dosage de molécules organiques insaturées : doubles et éthyléniques.

↳ fixation de 2 atomes de Br par double l.

→ Cl métric : pas méth dosage, on ne peut utiliser chloro comme agent ox (très instable), ce sont les hypo chlorite (ClO^-) : ox antioxygène et décolorante. méth même titre sol ClO^- .

méth de BUNSEN dosage ClO^-

dosage ClO^- en milieu acide on fait agir chlorure.



des hypochlorites très contaminés par chlorure, on acidifie par ac acétique pour avoir un pH puis dosage chloro formé par I^- .



ça possible à cause $E^\circ_{I_2/I^-} > E^\circ_{Cl_2/Cl^-}$
0,53 V. 1,36 V.

fin dosage = titrage de I_2 par $S_2O_3^{2-}$.

méth concomite.

précaution : acidifier le milieu qu'après avoir ajouté les chlorure si acidifier : on dosage Cl_2 résultant par défaut.

→ Br métric. pouvoir on syst $E^\circ_{Br_2/Br^-} = 1,06$ V.
et syst $E^\circ_{BrO^-/Br_2} = +0,76$ V.

réactifs : soluté titré de Br_2 ou de $HBrO$.

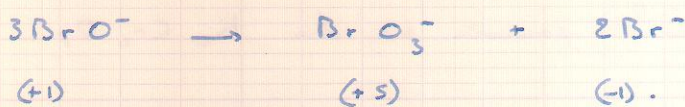
Br_2 soluble de com. mais cette soluté est instable. fabricaté temporairement. faire agir



le bromate est connu en sol titré car les sels de bromate obtenus à état cristallin superfinement pur. Br^- en excès ainsi que H^+ .

calcul: eq d'oxydation = $\frac{1}{2}$ de la molécule de BrO_3^- .
 • solⁿ hypo bromite.

on peut sol de Br_2 qⁿ en solution. formeⁿ de BrO^- inconvenient, BrO^- instables en solⁿ → rx de dismutatⁿ

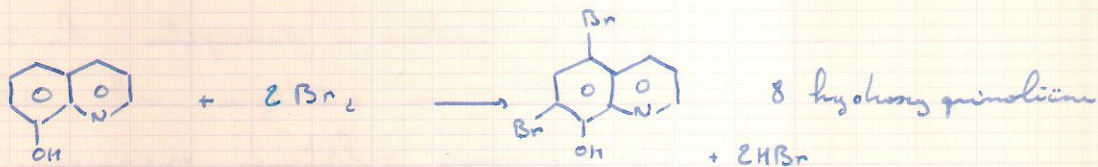
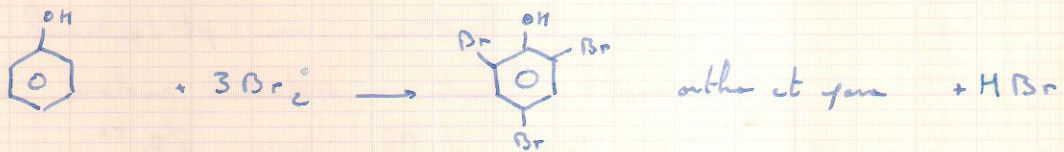


solⁿ de Br_2 en présence de bromure. — fabrication lⁿie Br_3^- : tribromure. = Br_2, Br^- . qu'on équilibre au moment du dosage.

methⁿ gas coullente, le titre de BrO_3^- pas précis.

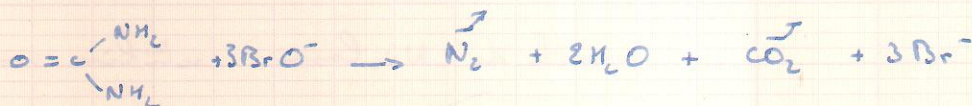
→ pour un solⁿ instables: électrochimie permet fabriquer de façon quantitative ces espèces instables telles que solⁿ de $\text{Br}_2, \text{Cl}_2, \text{BrO}^-$, il suffit d'électrolyse un excès sur el de quel surf = el contre-électrode.

+ appliatⁿ: fixation sur double liaisons.

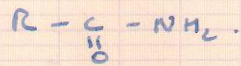


agent précipitant de certains métalliques, enlever Q de ce produit qui n'a pas précipité de silice.

+ utilisatⁿ pour voir ox hypo bromite dosage de l'urée.

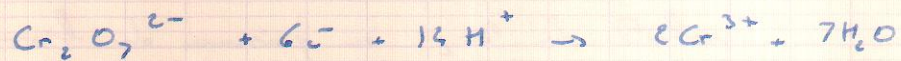


meth classique. norme $Q(N_2)$ formé meth
 organométrique avec fixation arguant CO_2 (
 - lin aluelin \rightarrow carbonates). pour dosage
 aussi des amides primaires.



+ chromimétrie

utilise pouvoir ox du $K_2Cr_2O_7$. $\rightarrow Cr_2O_7^{2-}$



$E^\circ = +1,33V$. pour Cr^6 / Cr^3 à $pH=0$.

oxydant puissant. si ac sulfurique est 6N, le
 potentiel normal argant n'est que de 1,13, si N
 ac sulfurique $E^\circ = 1,07 \dots \rightarrow$ vers 7 pH.

anglei sel dihydrate obtenu état pur. sol θ
 stable indifféremment. ainsi fix θ titre par KI.

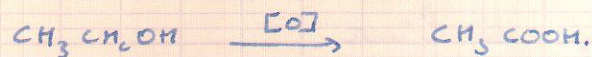
lors Cr métrie. ne pt équivalem θ .

meth directe: indica θ selon di Ph θ amine.

ac ions di Ph θ amine / Fe^{2+} .

meth indirecte: précipiter le $Cr_2O_7^{2-}$ par Ba ou Pb
 en - lin ac acétique. cette chromimétrie utilise
 lors dosage substance organique.

oxyde alcool. très classique alcool éthylique, ex
 = éthanol \rightarrow ac acétique.



meth de Nilsson: utilise milieu sulfurique H_2SO_4

ajours essai $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\approx 45^\circ\text{C}$, puis essai $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
titré par Fe^{2+} en essai. essai Fe^{2+} titré par KMnO_4
- méthode de Cordouard

utilisé en milieu nitrique conc, contact $\frac{1}{2}$ h, 0°C
ambiante, puis dilué de conc pour un pH.
essai de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ évalué par iodométrie. méthode officielle
de dosage de l'éthanol.

+ la cerimétrie

Σ méthode utilisant généralement ox de $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$.

$E^\circ = 1,30 \text{ V} \approx 1,70 \text{ V}$. milieu acide.

équivalent selon $\hat{=}$ atome gramme de Ce^{4+} .

sol titré : sel de cerium. ne sont solubles que de ce
fait. utilisé nitrate double de cerium de NH_3
| sulfate.

ce sel ne sont pas purs. solut ne stabilisés
sur le sel ferreux. on anhydride cerium, ou ferro-
cyanure ou ac oxalique.

applicat: utilis de la

manganométrie, au avantage : Ce^{4+} plus stable
 MnO_4^- (instable à Δ et $\text{h}\nu$). sol Ce^{4+} - coloré
que MnO_4^- : facilite lecture volume. ne indiquent
virage selon. (Cet Phé amine ou ferreux).