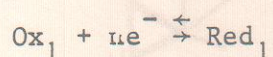


GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électrons.



La fixation d'électrons peut se faire de deux façons :

- en ajoutant à la forme oxydée d'un système 1, la forme réduite d'un système 2 : c'est une réaction chimique :

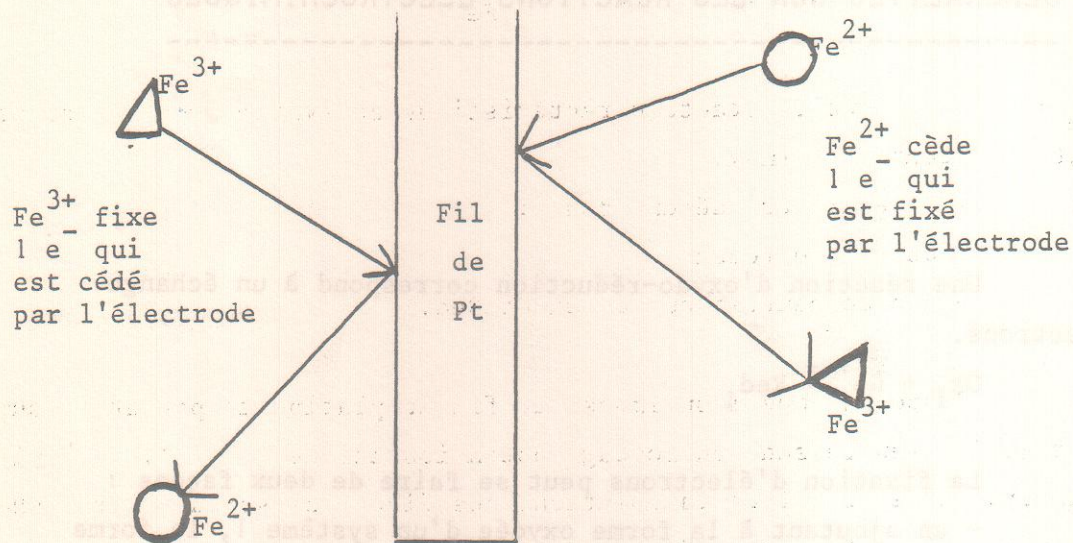


- en échangeant ces électrons avec un conducteur métallique : c'est une réaction électrochimique.

I - POTENTIEL D'EQUILIBRE :

Soit une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , c'est à dire le couple oxydoréducteur $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

Lorsqu'on plonge un fil conducteur inattaquable dans cette solution, par ex. 1 fil de Platine, des chocs entre les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et l'électrode résultent un échange d'électrons.



Très rapidement nous arrivons à un équilibre, c'est à dire qu'il y a autant de Fe^{2+} qui cèdent des électrons que de Fe^{3+} qui fixent des électrons.

Cet équilibre est caractérisé par un potentiel d'équilibre. En effet, si nous mesurons le potentiel de ce fil de platine par rapport à l'électrode de référence (par ex. ECS ou E à hydrogène) nous constatons qu'il est constant.

Remarque : [A la surface d'une électrode de référence, il n'y a pas de réactions électrochimiques. Les réactions électrochimiques se font entre la solution interne et le conducteur.]

Le passage du courant est ensuite assuré par le déplacement des ions de la solution interne.]

Le potentiel d'équilibre est donné par la formule de Nernst

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|}$$

$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ est une constante caractéristique du système redox considéré.
C'est le potentiel normal.

Le potentiel d'équilibre dépend donc :

- du couple redox
- des concentrations en ox et Red.

Supposons que l'on impose au fil de platine un potentiel supérieur au E_{eq} (en faisant un montage potentiostatique), il n'y aura plus d'équilibre entre le fil et la solution, des électrons seront alors échangés entre la solution et l'électrode jusqu'à ce que le potentiel de la solution redevienne égal au potentiel E imposé à l'électrode.

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|}$$

E° , R , T , n , F sont des constantes.

Si $E > E_{eq}$, pour que la relation de Nernst soit respectée, il faut que $\frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|}$ varie.

$$\frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|} \text{ doit } \nearrow \rightarrow |Fe^{3+}| \nearrow \text{ et } |Fe^{2+}| \searrow$$

Il faut donc que l'on ait la réaction suivante :

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1 e^{-}$ donc oxydation des ions ferreux. (Le fil de platine fonctionne comme anode).

A la surface du fil, on a toujours échange d' e^{-} entre le fil et Fe^{2+} , Fe^{3+} , c'est à dire réactions d'oxydation et de réduction.

Pour que la réaction globale soit une réaction d'oxydation, il faudra qu'il y ait plus d'ions ferreux qui cèdent des e^- au fil (qui s'oxydent) que d'ions ferriques qui fixent des e^- cédés par le fil et ceci jusqu'à ce que le potentiel de la solution soit égal au potentiel E imposé à l'électrode. On atteint alors un nouvel équilibre où la vitesse d'oxydation des ions Fe^{2+} est égal à la vitesse de réduction des ions Fe^{3+} .

Si on débranche l'alimentation et que l'on mesure la ddp entre le fil de platine et la référence, la valeur du potentiel du fil de platine est E , potentiel imposé à celui-ci dans l'expérience précédente.

C'est le nouveau potentiel d'équilibre de la solution.

II - REACTIONS ELECTROCHIMIQUES :

1) Supposons que nous ayons 2 fils de platine A et B plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
Chaque fil va prendre un potentiel d'équilibre.

$$\text{Eq A} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|} \quad (1)$$

$$\text{Eq B} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|} \quad (2)$$

Comme les 2 électrodes plongent dans la même solution, les rapports $\frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$ sont identiques donc :

$$\text{Eq A} = \text{Eq B}$$

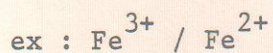
(Ceci peut être vérifié en mesurant successivement le potentiel des fils de platine / Ref.).

Si on relie les 2 électrodes par 1 conducteur, les potentiels ayant la même valeur, il n'y a pas passage de courant.

2) Supposons que l'on plonge les 2 fils de Pt dans 2 solutions séparées par 1 paroi poreuse :

- soit 2 solutions Fe^{2+} , Fe^{3+} dont les rapports $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$ sont différents, ou

- soit 2 solutions de couples redox différents :



les E° sont différents.



Dans les 2 cas, les potentiels d'équilibre sont différents dans les 2 compartiments 1 et 2.

$E_{eq\ 1} \neq E_{eq\ 2}$

Supposons que $E_{eq\ 1} > E_{eq\ 2}$

Si on relie les 2 électrodes par un conducteur, elles vont tendre à prendre un potentiel intermédiaire E :

$E > E_{eq\ 2}$. Pour rétablir l'équilibre, c'est à dire $E = E_{eq\ 2}$

il faut que $E_{eq\ 2} \nearrow$ donc $\frac{|Ox|}{|Red|} \nearrow \rightarrow |Ox| \nearrow$ et $|Red| \searrow \rightarrow Red \rightarrow Ox + ne^-$

On aura une réaction d'oxydation dans le compartiment 2.

Des e^- seront cédés à l'électrode 2 par le red.

$E < E_{eq\ 1}$ $E_{eq\ 2} \searrow$ donc $\frac{|Ox|}{|Red|} \searrow$ donc $|Ox| \searrow$ et $|Red| \nearrow$

$ne^- + Ox \rightarrow Red$ réactions de réduction.

Le fil de Pt cédera des e^- à l'oxydant.

On aura ainsi un courant d' e^- de l'électrode 2 à l'électrode 1 et ceci jusqu'à ce que :

$E = E_{eq\ 1} = E_{eq\ 2}$.

A ce moment, on aura un équilibre. Chaque électrode sera au potentiel d'équilibre E et la ddp entre les 2 électrodes sera nulle.

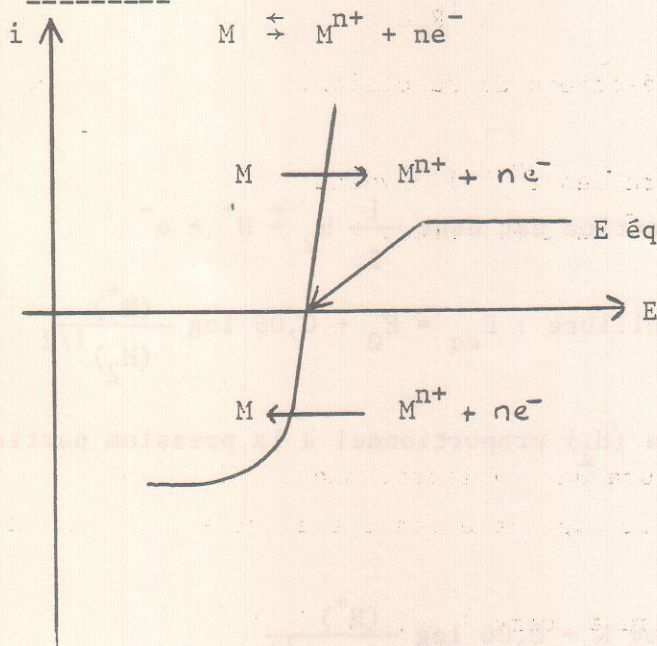
Ce système fonctionne comme 1 pile : c'est un cas particulier de l'électrolyse.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉLECTRODES

I - ELECTRODES DU PREMIER TYPE :

- Un métal M plonge dans la solution de l'un de ses sels.

Dans le cas de système rapide, l'équilibre suivant est réalisé à l'interface électrode-solution (équilibre qui constitue la réaction indicatrice).



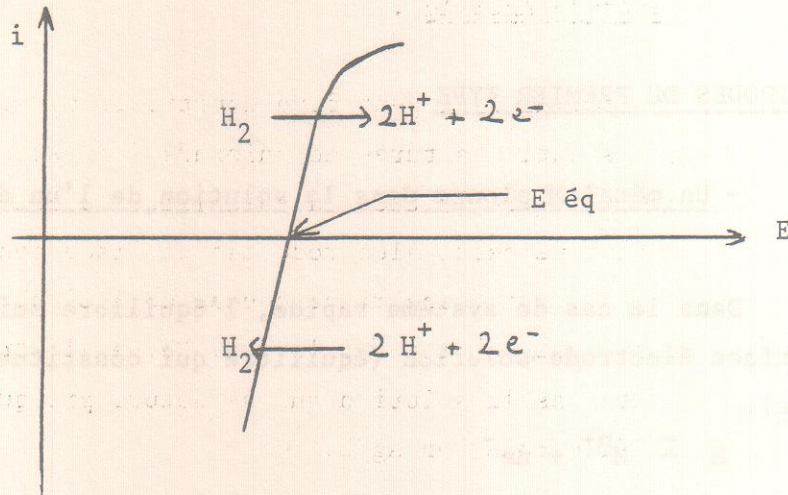
ex. : électrode d'Argent.

Le potentiel d'équilibre est alors celui de Nernst :

$$E = E_0 + 0,06 \log (Ag^+)$$

- Electrode à gaz : electrode à hydrogène

Il s'agit d'une feuille de platine recouverte de noir de platine plongeant dans une solution acide et saturée d' H_2 .



La réaction indicatrice est donc $\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$

Le potentiel d'équilibre : $E_{eq} = E_0 + 0,06 \log \frac{(H^+)}{(H_2)^{1/2}}$

Supposons le terme (H_2) proportionnel à la pression partielle en hydrogène : p_{H_2}

$$(H_2) = K p_{H_2}$$

$$E_{eq} = E_0 - 0,03 \log K + 0,06 \log \frac{(H^+)}{(p_{H_2})^{1/2}}$$

$$E_0 - 0,03 \log K = \text{constante}$$

Par convention, cette expression est nulle à toutes les températures.

$$E_{eq} = 0,06 \log \frac{(H^+)}{(p_{H_2})^{1/2}}$$

L'électrode normale à hydrogène suppose $(H^+) = 1$ et $p_{H_2} = 1$

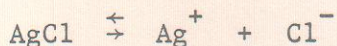
II - ELECTRODES DU SECOND TYPE :

Elles sont constituées par la chaîne suivante :

Métal/sel peu soluble du métal/sel très soluble à anion commun.

1. Electrode AgCl/Ag :

L'électrode AgCl/Ag peut être constituée par un barreau d'argent plongeant dans une solution saturée de chlorure d'argent séparée du reste de la solution par un verre fritté. La solubilité du chlorure d'argent est si faible qu'en pratique cette électrode est utilisée sous forme d'un barreau d'argent recouvert d'une mince couche de AgCl obtenue par dissolution anodique du barreau en milieu chlorure. Cette électrode est alors plongée directement dans la solution qui se sature presque instantanément, au voisinage de l'électrode, en AgCl.



$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \log K_S$$

L'électrode AgCl/Ag répond donc aux ions Cl^- . On ne pourra donc l'utiliser comme électrode de référence qu'en milieu de concentration parfaitement définie en ions Cl^- .

2. Electrode au calomel :

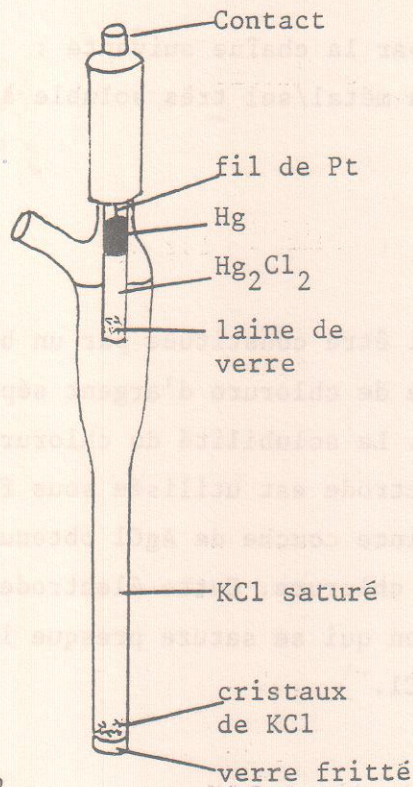
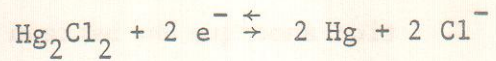
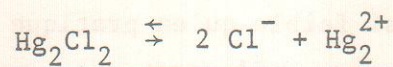
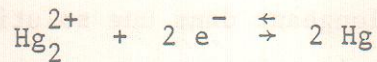


figure 2

L'électrode $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ fonctionne sur le même principe et répond également aux ions chlorures. Munie d'un pont de solution de KCl saturé (figure 2), ou de composition déterminée en ions Cl^- , son potentiel est alors parfaitement déterminé.



avec $K_S = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$ on a :

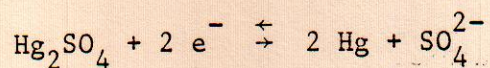
$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,0591}{2} \log K_S$$

C'est l'électrode de référence la plus couramment utilisée.

3. Electrode au sulfate mercurieux :

On utilise aussi l'électrode au sulfate mercurieux $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ munie d'un pont de solution saturée de sulfate de potassium. Elle présente en particulier l'avantage sur la précédente de pouvoir être utilisée en milieu Ag^+ . Avec l'électrode au calomel, les ions Cl^- du pont donnent un précipité de chlorure d'argent qui bouche le poreux du pont et qui rend l'électrode inutilisable.



$$E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} - \frac{0,0591}{2} \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,0591}{2} \log K_S$$

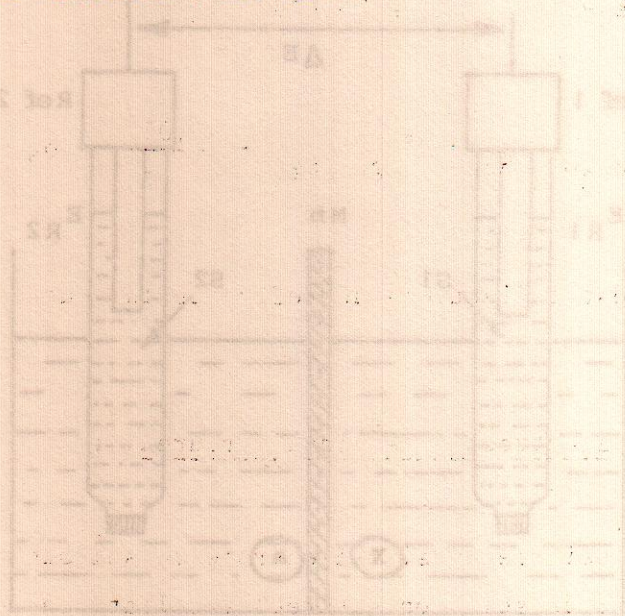
III - ELECTRODES DU 3ème TYPE :

Un métal inattaquable plonge dans une solution contenant la forme oxydée et la forme réduite d'un même couple (système rapide).

Ex. : réaction indicatrice : $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 e^-$

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})}$$

Métaux utilisés : Pt, Or...



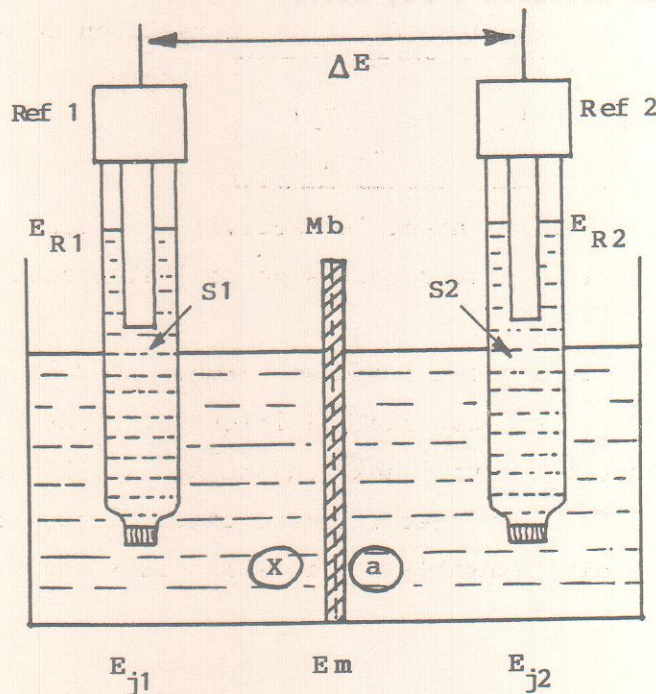
IV - LES ELECTRODES A MEMBRANE SELECTIVE :

Actuellement, l'électrochimie appliquée à l'analyse automatique et à la biologie, prend un essor important. L'utilisation des électrodes sélectives aux ions, à des composés divers ou à des gaz dissous, tend à se généraliser.

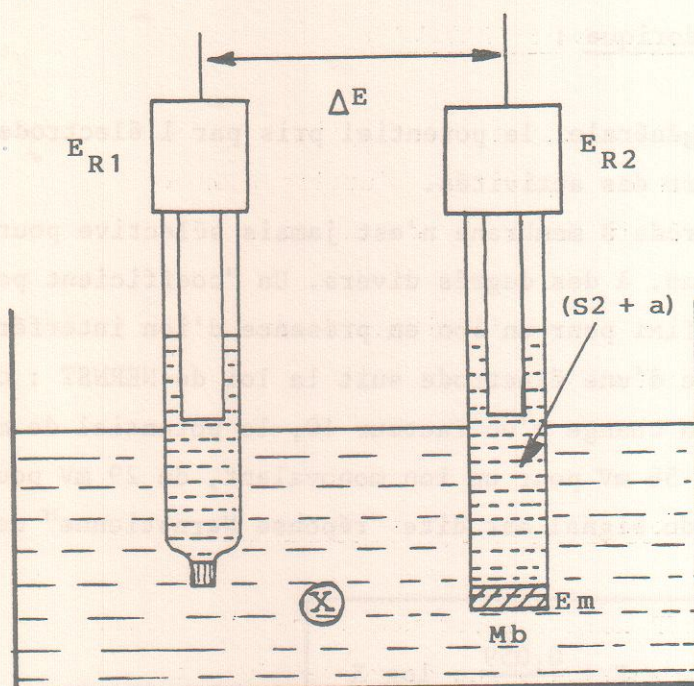
L'exposé ci-après est une citation très succincte des différentes électrodes à membrane sélective.

1. Les électrodes à membrane sélective aux ions :

En 1909, HABER nota l'existence d'une différence de potentiel de part et d'autre d'une mince membrane de verre séparant deux solutions de pH différents. Ce potentiel de membrane était dû à la différence de concentration en ions H^+ des deux solutions.



Ce phénomène fut mis à profit pour réaliser une électrode sensible aux ions : H^+ , en incorporant la membrane au corps de l'électrode :



Cette électrode, comparativement à une électrode de référence, fournit le potentiel de membrane : E_m selon la relation de NERNST :

$$E_m = \frac{RT}{F} \cdot \log_n \left| \frac{x}{a} \right|$$

où : x et a : représentent les activités en ions H^+ dans la solution à étudier et dans la solution de remplissage de l'électrode ($a = \text{constante}$).

Cette électrode s'est imposée en pH-métrie. Mais sa réponse est entachée d'erreur, car elle n'est pas spécifique des ions H^+ : en milieu alcalin, cette électrode est sensible aussi aux ions Na^+ ou K^+ . La nature du verre modifie cette spécificité. En effet l'introduction d'ions trivalents (Al^{3+} ou B^{3+}) rend l'électrode plus sensible aux ions Na^+ ou K^+ qu'aux ions H^+ .

. Aspect théorique :

- En règle générale, le potentiel pris par l'électrode est fonction du logarithme du rapport des activités.

- Une électrode à membrane n'est jamais sélective pour un seul ion, mais pour plusieurs ions, à des degrés divers. Un "coefficient potentiométrique de sélectivité" est défini pour un ion en présence d'ion interférant.

- La réponse d'une électrode suit la loi de NERNST : chaque fois que l'activité : X de l'ion change d'un facteur 10, le potentiel de membrane augmente ou diminue de 58 mV pour un ion monovalent, de 29 mV pour un ion divalent. Cette variation du signal est dite "réponse Nernstienne" de l'électrode à membrane :

$$E_m = E + \frac{0,059}{n} \cdot \log X$$

- Dans cette relation, X représente l'activité de l'ion dans la solution, correspondant à la "concentration active" et non pas la concentration totale de l'ion. La relation entre cette dernière et l'activité s'écrit :

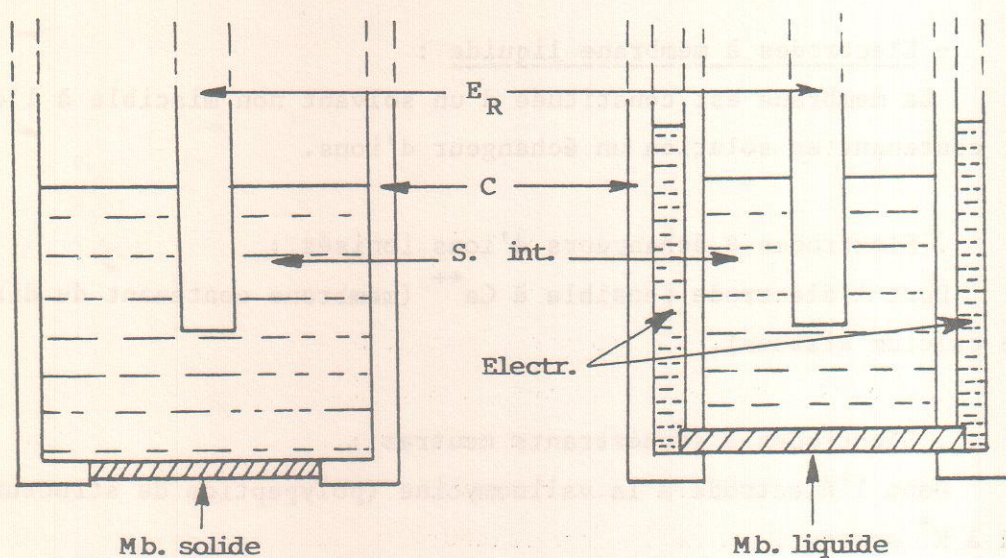
$$X = \gamma \cdot C$$

Avec γ = coefficient d'activité (entre 0 et 1).

Il est important de noter que γ est voisin de 1, lorsque l'ion étudié est en solution très diluée (faible concentration de tous les ions de la solution).

. Les types d'électrodes à membrane sélective aux ions :

On distingue essentiellement deux grands types d'électrodes ioniques sélectives : les électrodes à membrane solide et celles à membrane liquide.



- Electrodes à membrane solide :

La membrane est un réseau cristallin fonctionnant comme un échangeur d'ions solide (membrane de verre, ou autre membrane).

. Electrodes à membrane de verre :

En fonction de la nature du verre, la sélectivité s'exerce vis à vis de divers ions, dont H^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ba^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} ...

. Electrodes polycristallines à halogénures d'argent :

La membrane solide est faite d'halogénure d'Ag, et est sensible à : Cl^- , S^- , $S_2O_3^-$, CN^- .

. Electrode polycristalline à sulfure d'argent :

Sensible à : Ag^+ , S^- , Hg^{2+} , CN^- ...

. Electrode monocristalline de trifluorure de lanthane (LaF_3) :

sensible à : F^- , OH^- surtout.

- Electrodes à membrane liquide :

La membrane est constituée d'un solvant non miscible à l'eau, mais polaire, contenant en solution un échangeur d'ions.

. Electrodes à échangeurs d'ions ionisés :

Dont l'électrode sensible à Ca^{++} (membrane contenant du dialkylphosphate de calcium dissous).

. Electrodes à séquestrants neutres :

Dont l'électrode à la valinomycine (polypeptide de structure cavitaire), sensible à K^+ surtout.

* Techniques d'ionométrie :

Deux techniques potentiométriques sont employées en ionométrie :

- L'ionométrie directe :

L'électrode prend un potentiel caractéristique de l'activité de l'ion en solution (ex. : pH métrie).

- L'ionométrie indirecte :

L'électrode détecte la variation d'activité (de concentration) de l'ion lors d'un dosage. Cette technique est dynamique ; elle est très employée grâce à l'utilisation d'appareils automatiques.

2. Les électrodes à enzymes :

Ces électrodes servent au dosage d'espèces non minérales : glucose, urée ...

L'électrode comporte une enzyme immobilisée au voisinage du système de détection. L'action de l'enzyme sur le substrat à doser permet la production (ou la consommation) d'un composé minéral détectable.

Le mode d'immobilisation de l'enzyme est varié. La détection est réalisée par ampérométrie ou par potentiométrie.

Ces électrodes sont très sélectives, mais ont l'inconvénient d'avoir un temps de réponse assez long, et une durée de vie souvent faible.

Les composés les plus couramment dosés grâce à ces électrodes sont : le glucose et l'urée. Les progrès récents montrent que ces électrodes deviendront bientôt indispensables pour le dosage de composés pour lesquels il n'existe pas de méthodes simples.

3. Les électrodes à membrane de diffusion gazeuse :

Les deux électrodes, de ce type, les plus employées sont :

- l'électrode à oxygène (électrode de CLARK) :

l'oxygène dissous (à doser) diffuse à travers une membrane perméable (cellophane, nylon, téflon), jusqu'à la cathode où il est réduit. La détection est ampérométrique.

- l'électrode à CO_2 (électrode de SEVERINGHAUS) :

le CO_2 dissous (à doser) diffuse à travers une membrane perméable (téflon) jusqu'à une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, y entraînant une variation de pH. Une électrode à membrane de verre (sensible à ΔpH) interne assure la mesure.

GÉNÉRALITÉS SUR LES COURBES $I = F(E)$

I - MODE DE DEPLACEMENT DES ESPECES EN SOLUTION :

- 3 modes : - migration
- convection
- diffusion

1. Migration :

Sous l'effet d'un champ électrique, les particules chargées migrent et donnent un courant de particules : la migration. C'est ce qui permet le passage du courant dans la solution.

2. Convection :

Les déplacements de matières sont produits sous l'influence de facteurs physiques (agitation).
Ce mode de déplacement n'a rien à voir avec la vitesse de l'électrolyse.

3. Diffusion :

Soit une électrode plongeant dans une solution électrolysable, elle prend un potentiel d'équilibre. Supposons qu'on lui impose un potentiel E différent du potentiel d'équilibre ; on provoque une réaction électrochimique au niveau de l'électrode. La zone la plus affectée est la zone autour de l'électrode.

Si on appelle C la concentration de la solution en espèces électroactives, dans la zone autour de l'électrode, il va y avoir une concentration c en espèces électroactive $< C$.

Dans la solution, on a donc 2 zones de concentrations différentes. Il va y avoir tendance à rétablir un équilibre de concentrations. Pour cela on a diffusion des ions de la zone de concentration C vers la zone de concentration c . La limite entre les 2 zones joue le rôle d'une membrane imaginaire. La zone de diffusion = zone qui entoure l'électrode. La vitesse de diffusion $V_d = K (C-c)$.

Ces 3 modes de déplacement vont influencer sur la vitesse de la réaction électrochimique. Pour étudier facilement cette vitesse de réaction on va éliminer 2 facteurs :

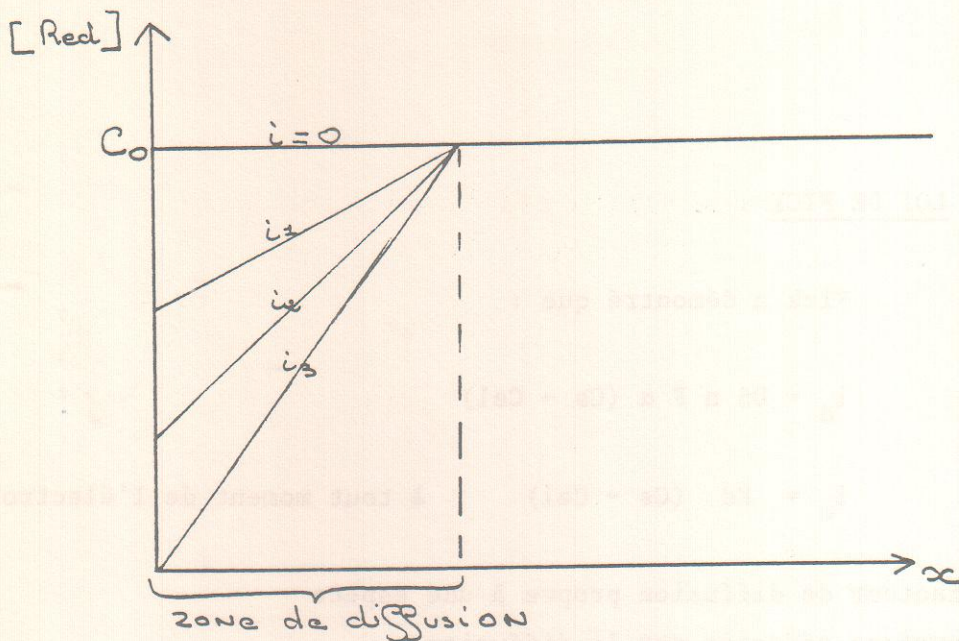
- la migration : on assure le transport des charges par addition d'un électrolyte indifférent (ou support, c'est à dire non électroactif) en concentration forte.

- la convection : on assure une convection stable. Sans convection on a un appauvrissement très rapide au niveau des électrodes. Avec une convection stable, on a un léger appauvrissement, mais il se stabilise. Dans ces conditions, on va pouvoir étudier l'intensité du courant qui ne dépendra que de la diffusion.

II - COURANTS DE DIFFUSIONS :

Soit une solution électrolytique de concentration C_0 en réducteur. Tant que le potentiel n'est pas suffisant, on n'a pas de réaction.

A partir d'un certain potentiel il y a naissance d'un courant i_1 . Si on trace la $(red) = f(x)$ (x distance à l'électrode : A l'électrode on a l'appauvrissement en red.



Si on augmente $E \rightarrow i$ augmente

A partir d'une certaine distance de l'électrode :

$$(\text{Red}) = C_0$$

La zone où (Red) varie est la zone de diffusion, pour le courant i_3 $(\text{Red})_{\text{électrode}} = 0$

La vitesse d'arrivée de l'espèce à l'électrode par diffusion = la vitesse de la réaction électrochimique ou la quantité de red arrivant à l'électrode par diffusion = quantité de red consommé par la réaction électrochimique.

Si on augmente E , la vitesse de la réaction électrochimique devrait augmenter donc i devrait augmenter, mais comme la diffusion est à son maximum, l'intensité du courant devient constante, c'est le courant limite de diffusion.

III - LOI DE FICK :

Fick a démontré que :

$$i_d = DS n F \alpha (C_s - C_{el})$$

$$i_d = K_d (C_s - C_{el}) \quad \text{à tout moment de l'électrolyse.}$$

D : facteur de diffusion propre à une espèce

S : surface affectée par la diffusion

n : nombre d' e^- échangés au cours de la réaction redox

F : Faraday = 96500 c

α : coefficient

K_d : constante de diffusion dépendant de l'espèce et des conditions opératoires.

Lorsque la C_{el} diminue, c'est à dire quand la quantité de substance consommée par réaction électrochimique augmente :

$\rightarrow i_d$ augmente.

E augmente = i_d augmente et ceci jusqu'à ce que $C_{el} = 0$

On a alors $i_{dl} = K_D C_S$ i_{dl} = intensité limite de diffusion

on arrive à un plateau.

Pour que la loi de Fick soit valable, il faut :

- présence d'un fort excès d'électrolyte support non électroactif (suppression du facteur migration dans le déplacement des espèces électroactives)

- présence d'un régime de convection stable (suppression de l'appauvrissement rapide au niveau des électrodes)

- employer des microélectrodes pour que i soit faible et que la composition de la solution reste constante. Pour concilier les 2 derniers points, utilisation d'une microélectrode tournante ou d'une électrode à gouttes de Hg.

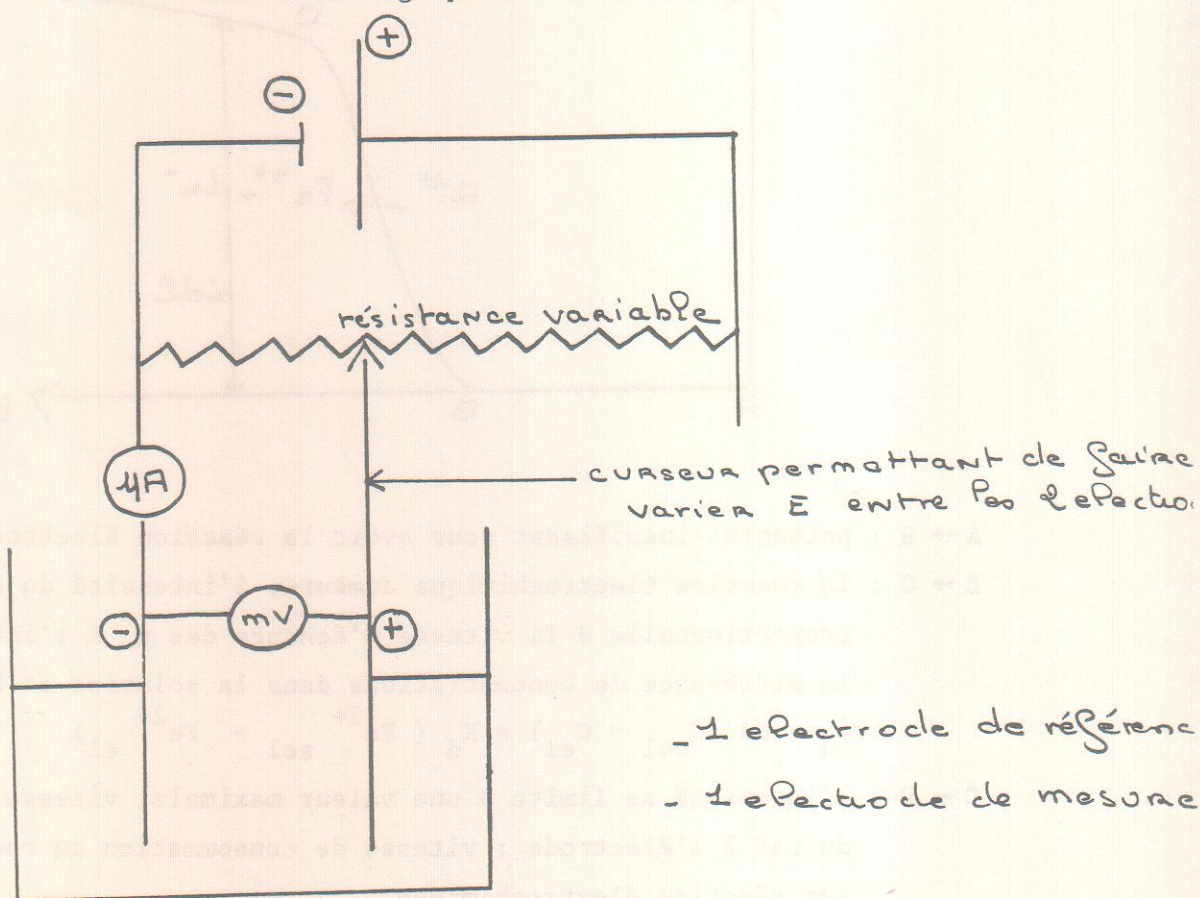
IV - ASPECT DES COURBES $i = f(E)$:

Si la connaissance des potentiels normaux permet de prévoir les conditions dans lesquelles une réaction électrochimique est possible, elle n'apporte aucune indication quand à la cinétique de la réaction. Pratiquement la connaissance des potentiels normaux suppose des vitesses infimes. Lorsqu'il n'en est plus ainsi, l'aspect cinétique devient prépondérant.

L'intérêt des courbes $i = f(E)$ est de permettre de prévoir les réactions électrochimiques, compte tenu de cet aspect cinétique. L'intensité étudiée est une intensité de diffusion.

1. Montage utilisé :

On veut faire varier E et pour chaque valeur de E on notera i . Il faut donc un montage potentiostatique.

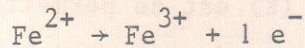


2. Phénomènes observés :

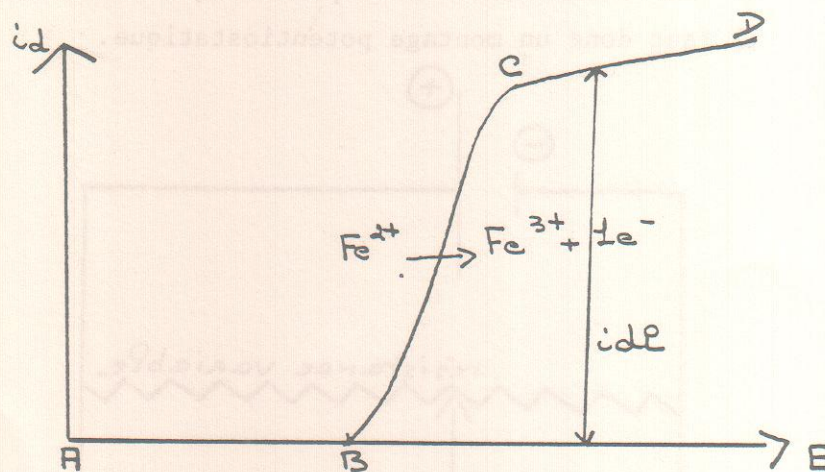
- Soit une électrode de mesure plongeant dans une solution électrolytique red seul (Ex. : Fe^{2+}).

Théoriquement pas de potentiel défini.

Supposons que l'on porte graduellement cette électrode à des potentiels croissants, on crée un phénomène d'oxydation :



On a une augmentation graduelle de l'intensité du courant. Quand le potentiel est suffisamment grand, on observe un palier correspondant à une intensité constante.



A ↔ B : potentiel insuffisant pour avoir la réaction électrochimique.

B ↔ C : la réaction électrochimique demeure, l'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse d'échange des e^{-} à l'interface ou à la différence de concentrations dans la solution et à l'électrode.

$$i_d = K_d (C_{\text{sol}} - C_{\text{el}}) = K_d (\text{Fe}^{2+}_{\text{sol}} - \text{Fe}^{2+}_{\text{el}})$$

C ↔ D : l'intensité se limite à une valeur maximale, vitesse d'arrivée du red à l'électrode : vitesse de consommation du red à l'électrode par réaction électrochimique.

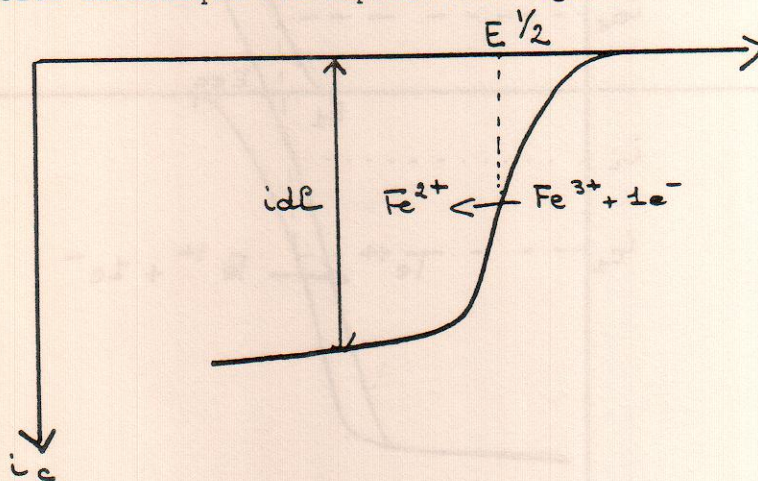
$$i_{dl} = K_d (\text{Fe}^{2+})_{\text{sol}}$$

On a oxydation à l'électrode, celle-ci fonctionne comme une anode.

- Si l'électrode plonge dans un oxydant seul (Fe^{3+}) on diminue graduellement le potentiel de l'électrode. On va avoir réduction de la forme oxydée.



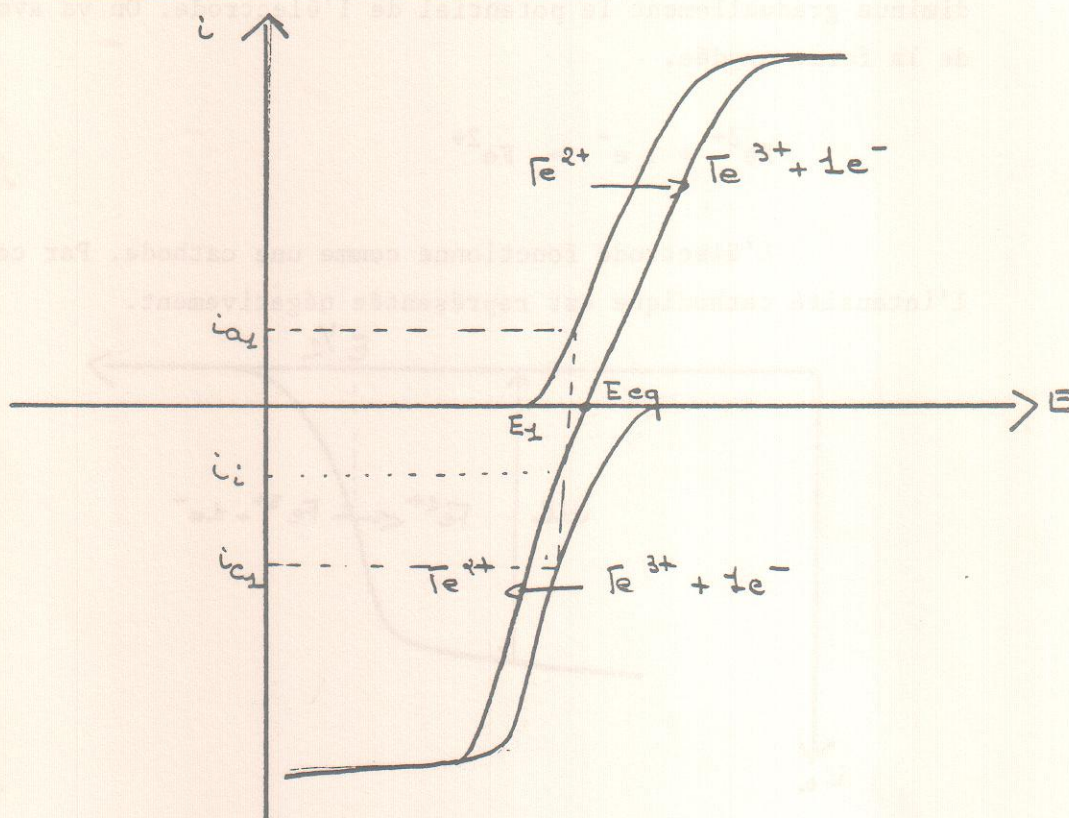
L'électrode fonctionne comme une cathode. Par convention l'intensité cathodique est représentée négativement.



$$i_{dl} = K_d (\text{Fe}^{3+})_{\text{sol}}$$

On appelle $E_{1/2}$ le potentiel pour lequel $i = \frac{i_{dl}}{2}$

- On a dans la solution Fe^{2+} et Fe^{3+} :



On obtient une courbe qui correspond à la somme algébrique des 2 courbes anodique et cathodique.

Le point où la courbe coupe l'axe $\rightarrow i = 0 \rightarrow$ vitesse de réduction = vitesse d'oxydation.

Ce point est défini par $E_{eq} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$

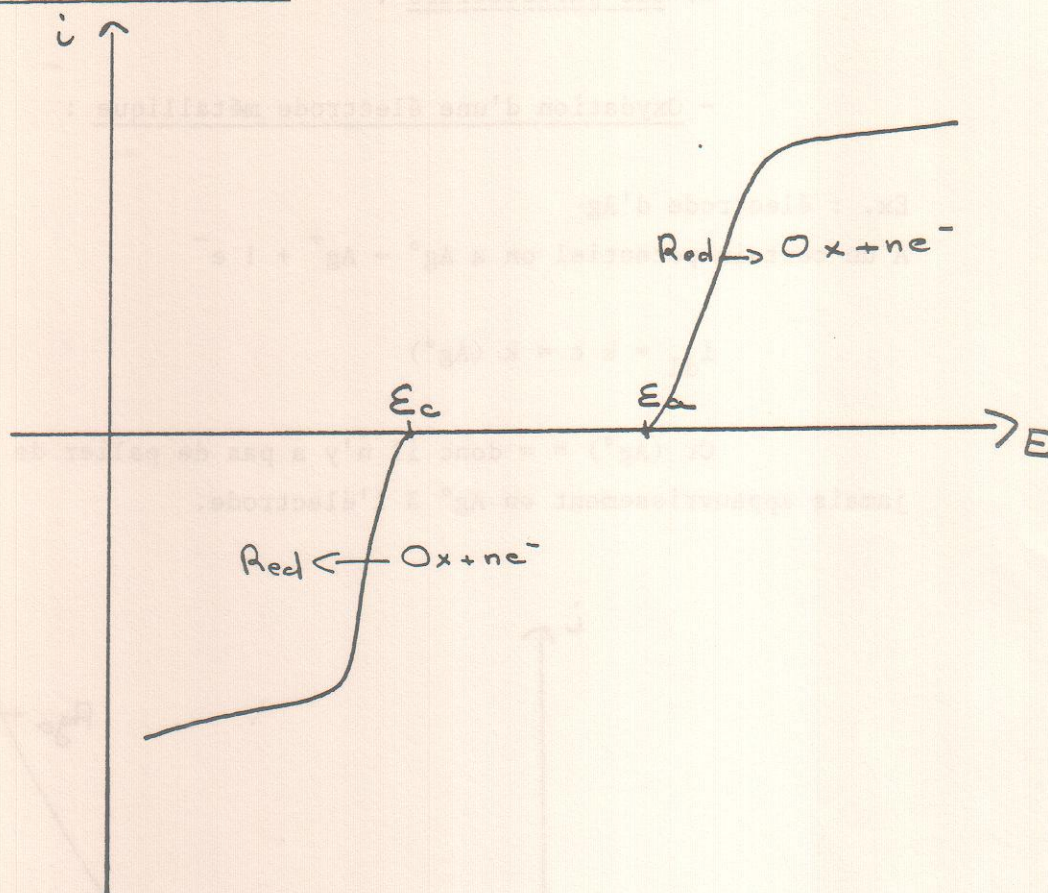
Ce système est dit rapide car il suffit de s'écarter infiniment peu de E_{eq} pour avoir un courant.

Il existe toute une gamme de potentiel pour laquelle on a à la fois oxydation et réduction.

Quant $i_{red} > i_{ox}$ la réaction globale est une réduction et vice-versa.

Ex. : au potentiel $E_1 \rightarrow i_{a1} < i_{c1} \rightarrow$ réaction de réduction
 \rightarrow courant cathodique $= i_1 = i_{c1} - i_{a1}$

- Les systèmes lents :



E_{eq} est entre ϵ_a et ϵ_c

C'est un système lent car il faut appliquer un potentiel nettement $>$ ou $<$ E_{eq} pour avoir apparition d'un courant.

Pour avoir oxydation, il faut exercer une surtension anodique

$$= |\epsilon_a - E_{eq}|$$

Pour la réduction \rightarrow surtension cathodique

$$= |\epsilon_c - E_{eq}|$$

Il n'existe aucun potentiel pour lequel on ait à la fois oxydation et réduction.

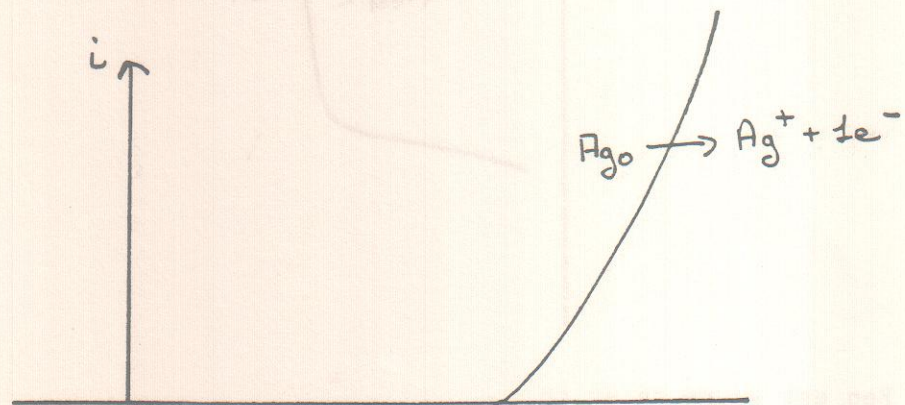
3. Cas particuliers :- Oxydation d'une électrode métallique :

Ex. : électrode d'Ag

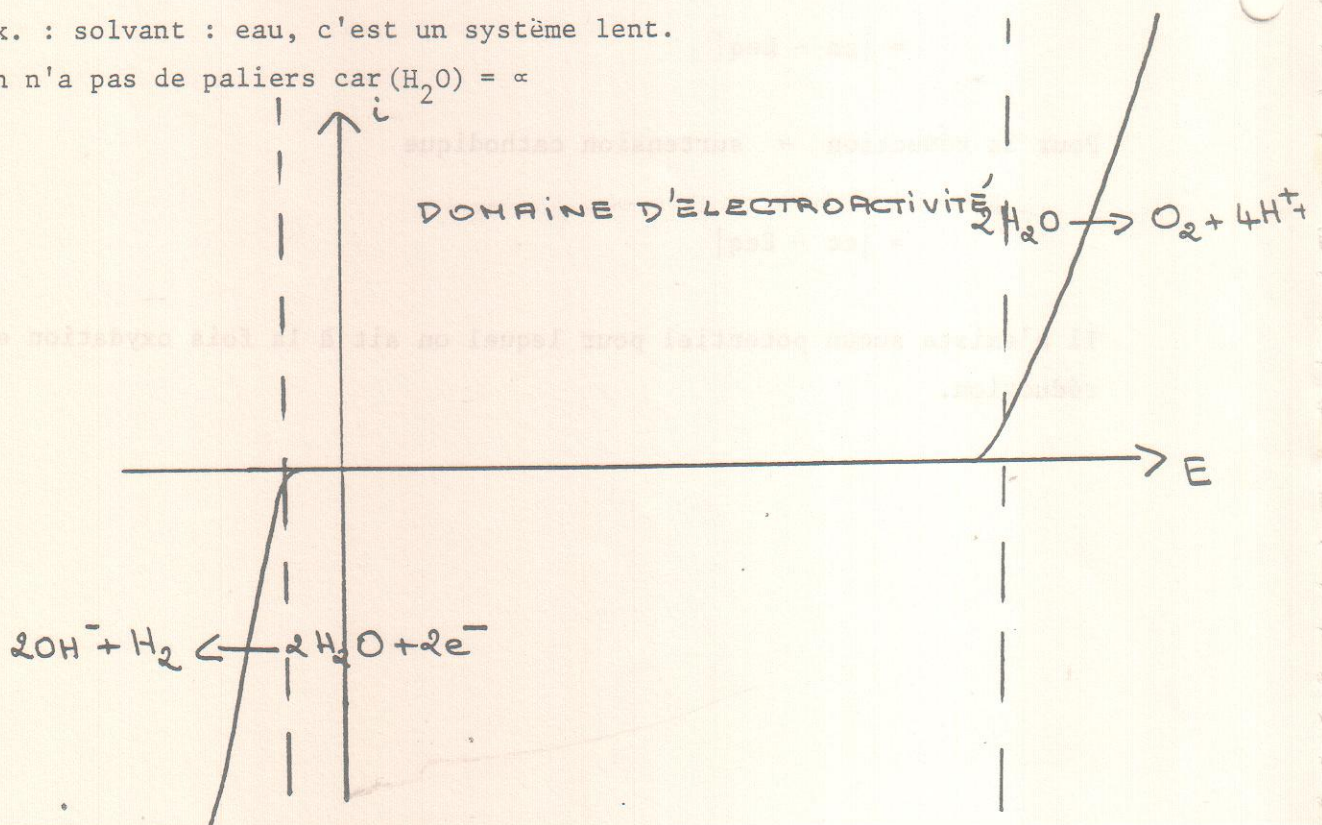
A un certain potentiel on a $\text{Ag}^\circ \rightarrow \text{Ag}^+ + 1 e^-$

$$i_{dl} = k c = k (\text{Ag}^\circ)$$

Or $(\text{Ag}^\circ) = \infty$ donc il n'y a pas de palier de diffusion. On n'a jamais appauvrissement en Ag° à l'électrode.

- Oxydation et réduction du solvant : domaine d'électroactivité

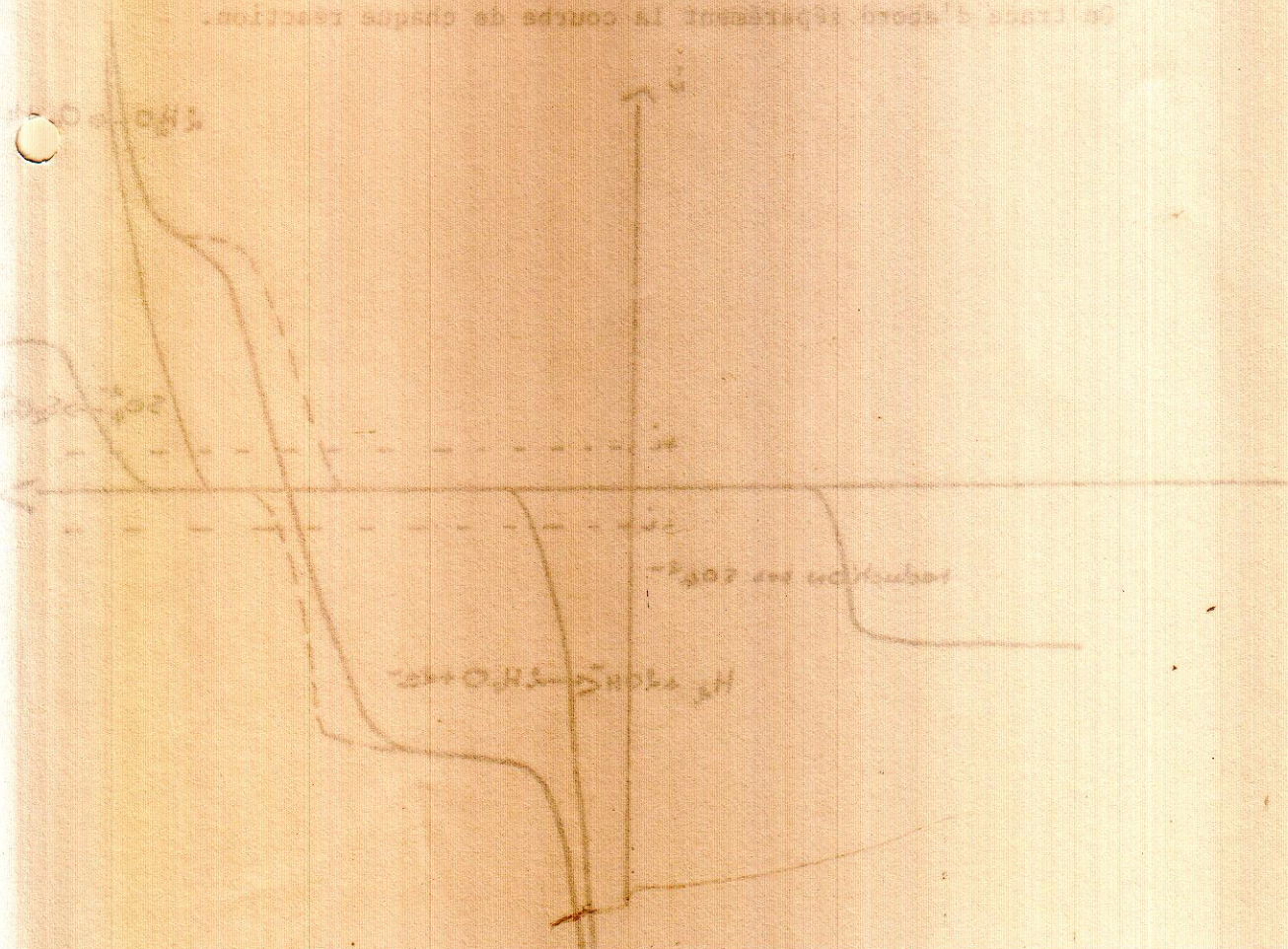
Ex. : solvant : eau, c'est un système lent.

On n'a pas de paliers car $(\text{H}_2\text{O}) = \infty$ 

On ne peut pas aller au delà de l'oxydation de l'eau, ou en deça de la réduction de l'eau.

La zone entre ces 2 courbes est le domaine d'électroactivité, dans lequel on peut travailler.

Lorsqu'une espèce est à () infinie, on a une barrière de potentiel que l'on ne peut pas franchir.

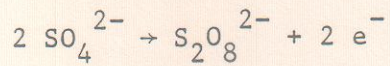
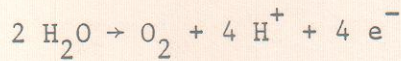
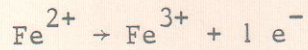


4. Exemples :

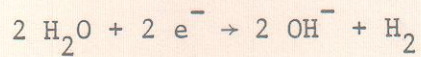
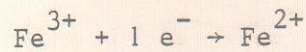
Electrolyse d'une solution de FeSO_4 et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Electrodes de Pt platiné.

- Réactions d'oxydation :

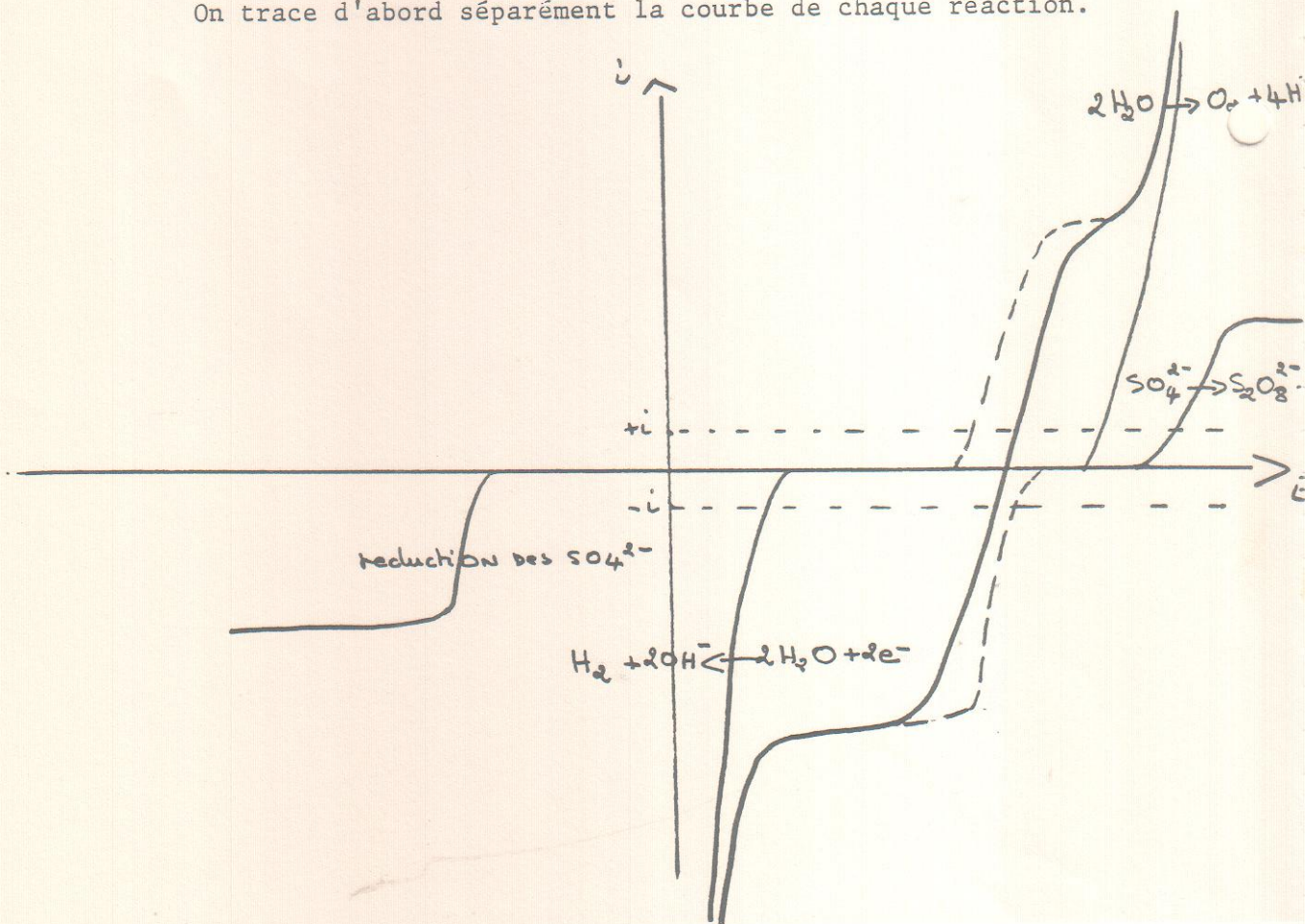


- Réactions de réduction :



Réduction du sulfate

On trace d'abord séparément la courbe de chaque réaction.



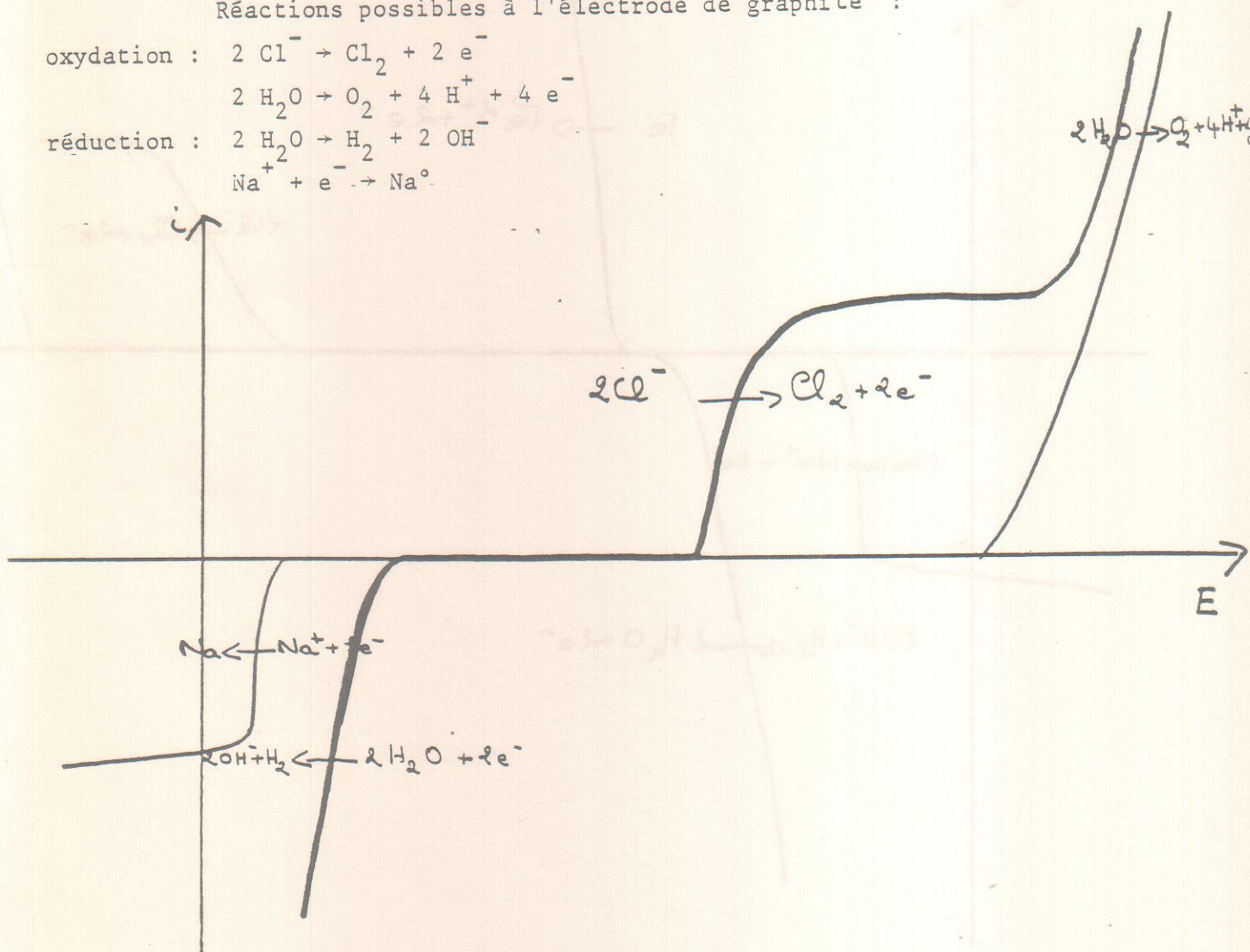
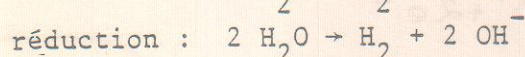
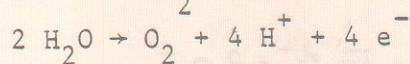
La réduction et l'oxydation des SO_4^{2-} ne pourraient se faire qu'en dehors de la zone d'électroactivité. Comme on ne peut pas atteindre ces potentiels, ces 2 réactions ne se feront pas.

La courbe globale sera la somme des 4 autres courbes.
 Pour une intensité i traversant les électrodes, c'est à dire, l'anode et la cathode, on aura à l'anode oxydation de Fe^{2+}
 à la cathode réduction de Fe^{3+}
 avec un bilan global nul. Ceci est caractéristique d'un système rapide.

- Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium avec compartiments anodique et cathodique séparés.

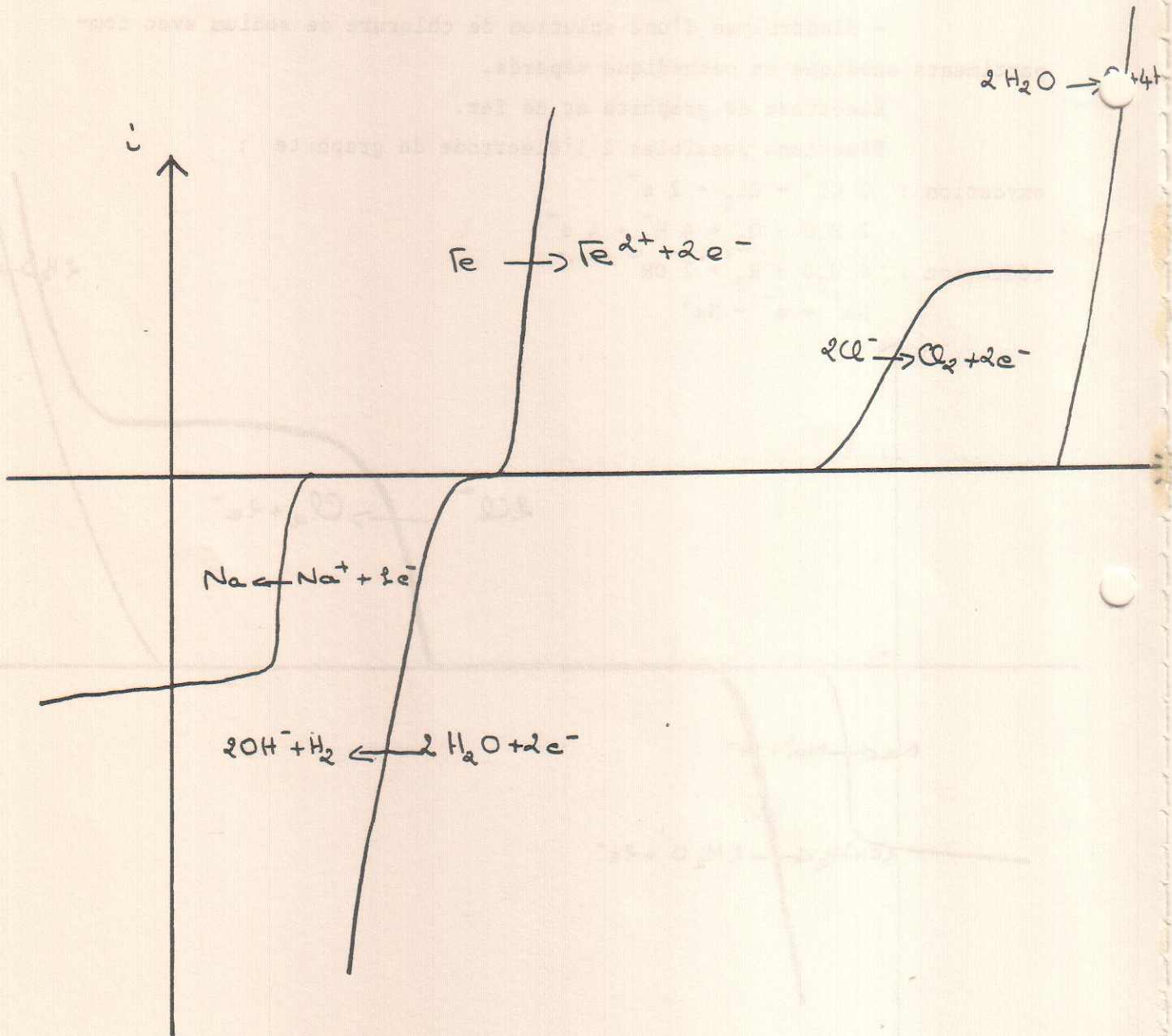
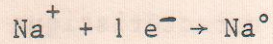
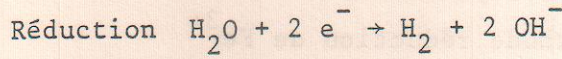
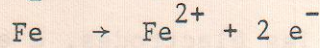
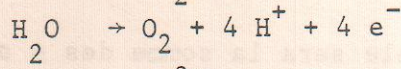
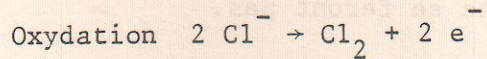
Electrode de graphite et de fer.

Réactions possibles à l'électrode de graphite :



$\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ est en dehors du domaine d'électroactivité.

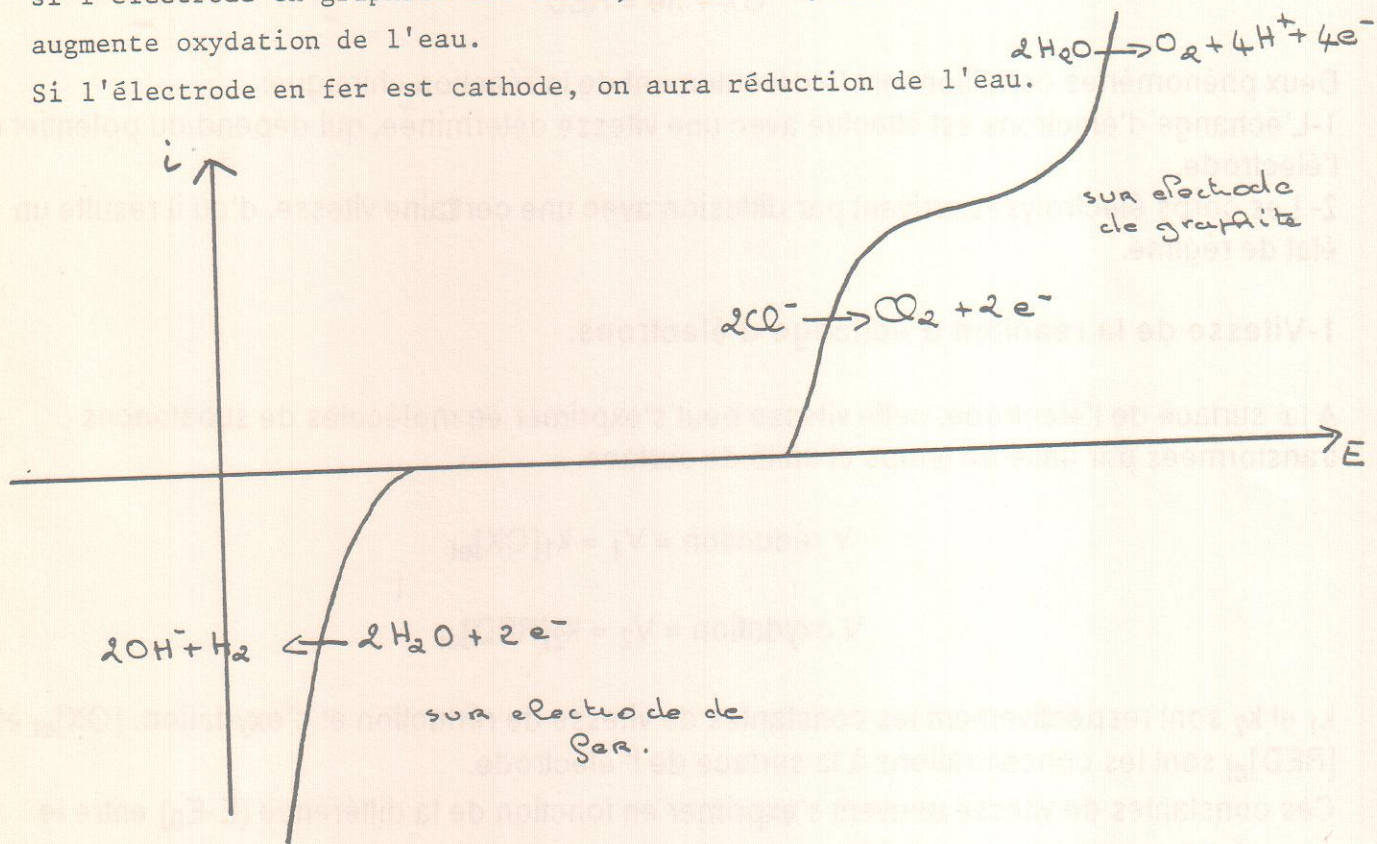
Réactions possibles à l'électrode de fer :



La zone d'électroactivité est très étroite :

si l'électrode en graphite est anode, on aura oxydation des Cl^- et si i augmente oxydation de l'eau.

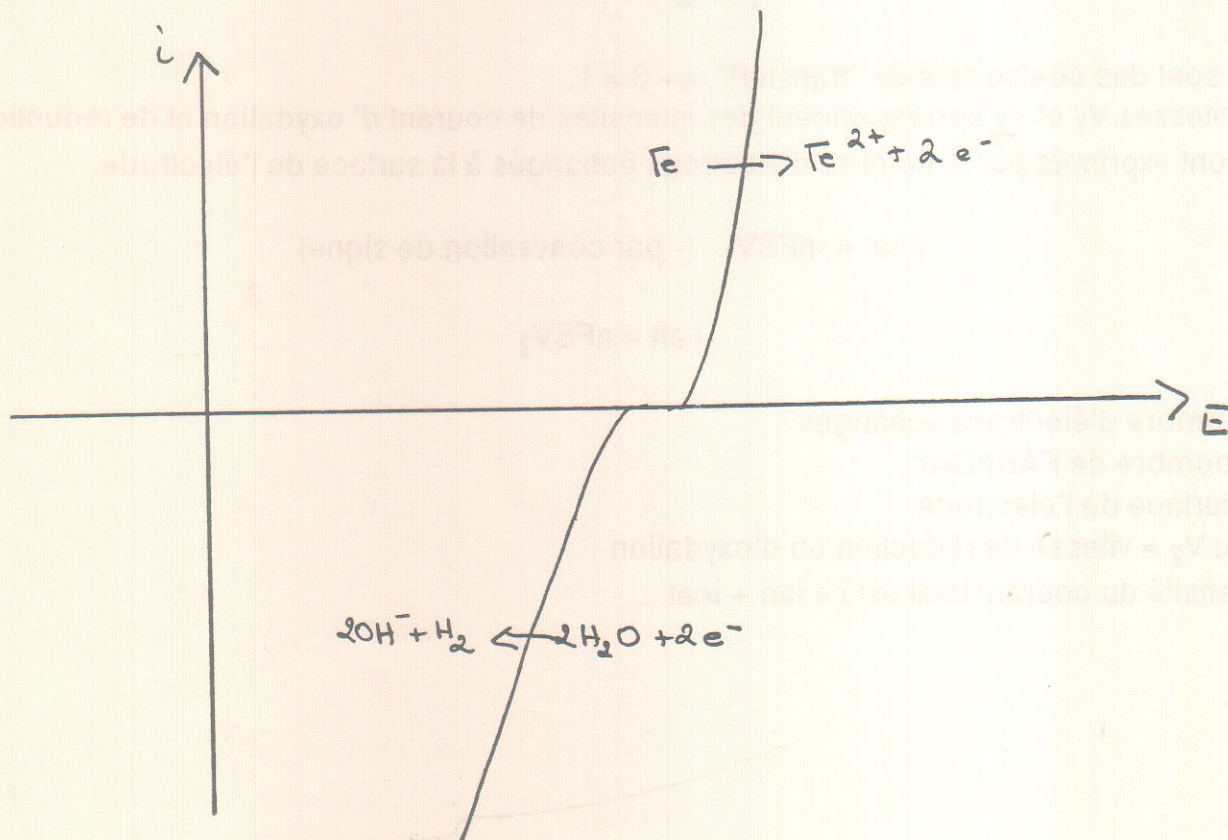
Si l'électrode en fer est cathode, on aura réduction de l'eau.



Si on veut faire l'inverse :

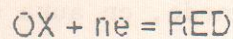
l'anode en fer \rightarrow oxydation du Fe de l'électrode

la cathode en graphite \rightarrow réduction de l'eau.



EQUATIONS DES COURBES INTENSITES POTENTIELS

Soit le système constitué par une électrode plongeant dans un système oxydo réducteur.



Deux phénomènes conditionnent le déroulement de la réaction chimique:

1- L'échange d'électrons est effectué avec une vitesse déterminée, qui dépend du potentiel de l'électrode.

2- Les corps électrolysés arrivent par diffusion avec une certaine vitesse, d'où il résulte un état de régime.

1-Vitesse de la réaction d'échange d'électrons.

A la surface de l'électrode, cette vitesse peut s'exprimer en molécules de substances transformées par unité de temps et unité de surface.

$$V \text{ réduction} = V_1 = k_1[\text{OX}]_{el} \quad 1$$

$$V \text{ oxydation} = V_2 = k_2[\text{RED}]_{el}$$

k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse de réduction et d'oxydation. $[\text{OX}]_{el}$ et $[\text{RED}]_{el}$ sont les concentrations à la surface de l'électrode.

Ces constantes de vitesse peuvent s'exprimer en fonction de la différence $(E-E_0)$ entre le potentiel E de l'électrode et E_0 le potentiel normal du système oxydo réducteur considéré.

$$k_1 = k_0 e^{-\alpha(nF/RT)(E-E_0)} \quad 2$$

$$k_2 = k_0 e^{-\beta(nF/RT)(E-E_0)}$$

α et β sont des coefficients de "transfert". $\alpha + \beta = 1$.

Aux vitesses V_1 et V_2 correspondent des intensités de courant d'oxydation et de réduction qui sont exprimés par le nombre d'électrons échangés à la surface de l'électrode.

$$i_{cat} = -nFSV_1 \quad (- \text{ par convention de signe})$$

$$i_{an} = nFSV_2 \quad 3$$

n = nombre d'électrons échangés

F = nombre de FARADAY

S = surface de l'électrode

V_1 ou V_2 = vitesse de réduction ou d'oxydation

L'intensité du courant total est $i = i_{an} + i_{cat}$

$$i = nFSk_0 \{ [RED]_{el} e^{(\beta nF/RT)(E-E_0)} - [OX]_{el} e^{-(\alpha nF/RT)(E-E_0)} \}$$

$$i = i_0 \{ [RED]_{el} e^{(\beta nF/RT)(E-E_0)} - [OX]_{el} e^{-(\alpha nF/RT)(E-E_0)} \} \quad 4$$

$[i_0] = nFSk_0$ = valeur absolue de l'intensité du courant au potentiel normal E_0 lorsque $[RED]_{el} = 1$ ou $[OX]_{el} = 0$ ou $[RED]_{el} = 0$ ou $[OX]_{el} = 1$

2- Vitesse de diffusion stationnaire.

en état de régime stationnaire, l'apparition ou la disparition de substances électrolysées est compensée par diffusion. le courant d'électrolyse peut s'exprimer sous forme d'un courant de diffusion (Loi de FICK).

Dans le cas d'un système RED- OX

pour l'oxydation $i = k_{red}([RED]_s - [RED]_{el})$

pour la réduction $i = -k_{ox}([OX]_s - [OX]_{el})$

$[RED]_s$ et $[OX]_s$ représentent les concentrations en oxydants et en réducte dans la solution.

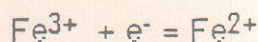
Lorsque $[RED]_{el} = 0$ et $[OX]_{el} = 0$ on obtient respectivement un courant limite d'oxydation et un courant limite de réduction i_{ox} et i_{red} .

$$[OX]_{el} = (i - i_{ox}) / k_{ox} \quad 5$$

$$[RED]_{el} = (i_{red} - i) / k_{red} \quad 6$$

3- Equations des courbes intensités potentiel dans le cas d'un système rapide.

Dans un système constitué par le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et une électrode de platine
L'équilibre résultant est:



La constante de vitesse de la réaction à l'électrode est très grande (donc i_0 est grand). Comme i est petit

$\{ [RED]_{el} e^{(\beta nF/RT)(E-E_0)} - [OX]_{el} e^{-(\alpha nF/RT)(E-E_0)} \}$ est très petit et:

$$e^{-(\alpha+\beta)nF/RT)(E-E_0)} = [RED]_{el} / [OX]_{el}$$

soit :

$$e^{-(\alpha+\beta)nF/RT)(E-E_0)} = [Fe^{2+}]_{el} / [Fe^{3+}]_{el}$$

ou
$$E = E_0 - (Rt/(\alpha+\beta)nF) \log([Fe^{2+}]_{el} / [Fe^{3+}]_{el})$$

Or
$$[Fe^{2+}] = (i_{Fe^{2+}} - i) / k_{Fe^{2+}} \quad [Fe^{3+}] = (i - i_{Fe^{3+}}) / k_{Fe^{3+}}$$

et
$$\alpha + \beta = 1$$

Donc :

38

$$E = E_0 - (RT/nF) \log(k_{Fe^{3+}}/k_{Fe^{2+}}) - RT/nF \log\{(i_{Fe^{2+}} - i)/(i - i_{Fe^{3+}})\}$$

Le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ est le potentiel pour lequel l'intensité du courant est égale à la demi somme des intensités limites de diffusion.

$$E_{1/2} = E_0 - RT/nF \log(k_{Fe^{3+}}/k_{Fe^{2+}})$$

comme $k_{Fe^{3+}} = k_{Fe^{2+}}$ $E_{1/2} = E_0$

$$E = E_{1/2} - 0.058 \log\{(i_{Fe^{2+}} - i)/(i - i_{Fe^{3+}})\}$$

Si Fe^{3+} est seul dans la solution l'équation de la courbe devient:

$$E = E_{1/2} - 0.058 \log\{(i_{Fe^{2+}} - i)/i\}$$

Si Fe^{3+} est seul alors:

$$E = E_{1/2} - 0.058 \log\{i/(i - i_{Fe^{3+}})\}$$

$E_{1/2}$ a la même valeur dans les deux cas.

4-Equation des courbes intensité potentiel dans le cas d'un système lent.

Le potentiel pris par l'électrode est différent de celui de la solution

$$i = i_0 \{ [RED]_{el} e^{(\beta n F / RT)(E - E_0)} \}$$

$$i = -i_0 \{ [OX]_{el} e^{-(\alpha n F / RT)(E - E_0)} \}$$

L'intensité d'électrolyse est $i_{an} + i_{cat}$

Lorsque l'échange d'électrons est lent i_0 est très petit, alors $i_{an} = 0$ et $i_{cat} = 0$ pour $E = E_0$

Lorsque $E \gg E_0$ $i = i_{an}$

$E \ll E_0$ $i = i_{cat}$

Si $E \gg E_0$ alors

$$E_{an} = E_0 - RT/\beta n F \log i_0/k_{red} - RT/\beta n F \log(i_{red} - i)/i$$

Si $E \ll E_0$ alors

$$E_{cat} = E_0 - RT/\alpha n F \log k_{ox}/i_0 - RT/\alpha n F \log(i/(i_{ox} - i))$$

Nous voyons donc que

$$E_{1/2 an} = E_0 - RT/\beta n F \log (i_0/k_{red})$$

$$E_{1/2 cat} = E_0 - RT/\alpha n F \log (k_{ox}/i_0)$$

$$\text{et } E_0 = \alpha E_{1/2 an} + \beta E_{1/2 cat}$$

V - EXERCICES :

La vitesse des réactions électrochimiques est limitée par le transport des espèces électroactives :

$$\rightarrow i = K (C_{\text{sol}} - C_{\text{el}})$$

de diffusion

Si la concentration en Ox ou Red à l'électrode est nulle (on est au plateau de diffusion : tous les ions arrivant à l'électrode par diffusion sont consommés par réaction électrochimique).

$$I_{dl} = k (C_{\text{sol}}) \quad \text{loi de Fick}$$

De ces 2 réactions on peut déduire la C_{el}

$$i = KC_{\text{sol}} - KC_{\text{el}}$$

$$C_{\text{el}} = \frac{KC_{\text{sol}} - i}{K}$$

$$C_{\text{el}} = \frac{i_{dl} - i}{K}$$

Pour l'oxydant $i < 0$

$$C_{\text{ox}} = \frac{i - i_{dl_{\text{ox}}}}{K_{\text{ox}}}$$

Pour la réduction $i > 0$

$$C_{\text{red}} = \frac{i_{dl_{\text{ox}}} - i}{K}$$

Dans l'équation de Nernst ce sont les concentrations à l'électrode qui interviennent.

$$\begin{aligned}
 E &= E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{Ox})'e1}{(\text{Red})'e1} \\
 &= E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{i - i_{d\text{lox}}}{K_{\text{ox}}} \times \frac{K_{\text{red}}}{i_{d\text{red}} - i} \\
 &= E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{K_{\text{red}}}{K_{\text{ox}}} + 0,06 \log \frac{i - i_{d\text{lox}}}{i_{d\text{red}} - i}
 \end{aligned}$$

E 1/2

E 1/2 est la valeur du potentiel qd $i = \frac{i_{d\text{lox}} + i_{d\text{red}}}{2}$

APPLICATIONS :

1er EXERCICE :

Ecrire les équations liant l'intensité et le potentiel

- a) dans le cas de Fe^{2+} seul
- b) dans le cas de Fe^{3+} seul
- c) dans le cas de $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Tracer $i = f(E)$ dans les 3 cas.

On donne :

$$i_{d1} = 100 \mu\text{A}$$

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

On admet que $K_D \text{Fe}^{3+} = K_D \text{Fe}^{2+}$

2ème EXERCICE :

On dose une solution de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ par une solution de chlorure.

Etablir l'équation de la courbe intensité potentiel.

$$E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ = 0,80 \text{ v}$$

$$\text{Produit de solubilité : } K_{\text{AgCl}} = 2.10^{-10}$$

3ème EXERCICE :

Soit le système rapide $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}^\circ$

Etablir l'équation de la courbe intensité potentiel et tracer $i = f(E)$ dans le cas de :

$$1) (\text{Hg}_2^{2+}) = 0$$

$$2) (\text{Hg}_2^{2+}) = 10^{-3} \text{ M}$$

Calculer le potentiel de 1/2 vague E 1/2.

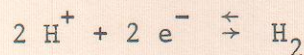
On donne :

$$\text{Constante de diffusion } K_{\text{Hg}_2^{2+}} = 10^{-2}$$

$$E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^\circ} = 0,80 \text{ v}$$

4ème EXERCICE :

Soit le système rapide :



Ecrire l'équation de la courbe $E = f(i)$

5ème EXERCICE :

A pH 4, peut-on obtenir la réduction cathodique du Zn^{2+} en milieu aqueux sur électrode de Pt ?

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn^{\circ}} = -0,759 \text{ v/ENH}$$

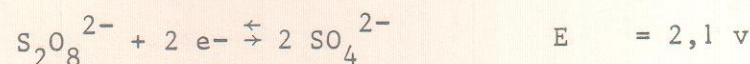
Surtension anodique de 0,5 v sur l'électrode de Pt due au dégagement d' O_2 .

Sinon, à quel pH faut-il se trouver ?

6ème EXERCICE :

Soit une solution $CuSO_4$ 1 M }
 Ag_2SO_4 1 M } en milieu $HClO_4$ 1 M

On plonge 2 électrodes de Pt. On suppose que l'on n'a pas de réactions chimiques (seulement électrochimique).



a) On admet que tous ces systèmes sont rapides avec élect. Pt. Tracer les courbes $i = f(E)$ de ces différents systèmes. Qu'en déduisez-vous ?

RÉPONSE

Exercice page 89 et suivantes :

1 - a : on a i pour $[Fe^{3+}] = 0$ $i_{Fe^{2+}} = 100 \mu A = 1 \text{ dl (RED)}$

$$E_a = E_{1/2} + 0,06 \log \frac{i}{100-i}$$

On trace la courbe en faisant varier i

b : on a i pour $[Fe^{2+}] = 0$ et $i_{dl OX} = -100 \mu A$ - même calcul

c : pour avoir les deux on fait la somme.

2 - Avant le point équivalent, l'électrode répond à Ag^+

$$E = E^\circ Ag^+/Ag_0 + 0,06 \log [Ag^+]$$

Après le point équivalent l'électrode est conditionnée par le produit de solubilité de AgCl

on a
$$E = E^\circ AgCl + 0,06 \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

$$\text{et } E^\circ AgCl = E^\circ Ag^+/Ag_0 + 0,06 \log K_s(AgCl)$$

Au point équivalent $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_s}$

$$E_{ENH} = +0,38 \text{ V}$$

3 -
$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Hg_2^{2+}]_{el}}{[Hg_0]_{el}}$$

$$i = -k [Hg_2^{2+}]_{sol} - [Hg_2^{2+}]_{el}$$

pour i_{dl} $i_{Hg_2^{2+}} = -k [Hg_2^{2+}]_{sol}$

$$[Hg_2^{2+}]_{sol} = \frac{i - i_{Hg_2^{2+}}}{k}$$

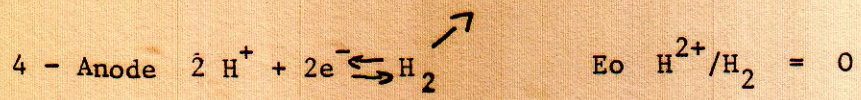
$$E = E_0 + 0,03 \log \frac{i - i_{Hg_2^{2+}}}{k}$$

$i_{red} = 0$ car le mercure ne participe pas à la diffusion

$$[Hg_2^{2+}]_{el} = 0 \quad i_{Hg_2^{2+}} = 0$$

$$[Hg_2^{2+}]_{sol} = 10^{-3} \quad i_{Hg_2^{2+}} = 10^{-5}$$

Potentiel de demi vague $i = \frac{i_{Hg_2^{2+}}}{2} \quad E_{1/2} = 0,8 \text{ V}$



Cathode. $E = E_{\text{O}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}$

$E = E_{\text{O}} - 0,06 \text{ pH}$

5 - réduction impossible car en dehors du domaine d'électrolyse

- $\text{pH} > 12,7$

UTILISATION DES FAISCEAUX DE COURBES INTENSITÉ - POTENTIEL

Chaque fois que l'on voudra tracer les courbes $i = f(E)$ il faudra se mettre dans les conditions suivantes :

- présence d'un fort excès d'électrolyte support
- présence d'un régime de convection stable
- emploi de micro-électrodes pour que i soit faible et que l'on ne consomme pratiquement pas de réactifs par réactions électrochimiques.

La méthode électrochimique de tracé des courbes $i = f(E)$ est la voltamétrie ou voltampérométrie.

Les électrodes indicatrices sont :

- soit une microélectrode de Pt tournante (convection et i petit)
- soit une électrode à gouttes de Hg : on dit que l'on fait de la polarographie qui n'est qu'un cas particulier de la voltamétrie.

a) Aspect qualitatif de la voltamétrie :

A chaque couple redox correspond un $E_{1/2}$ caractéristique dans des conditions données (électrode, C ...).

$$E_{1/2} \text{ pour } i_d = \frac{id_1}{2}$$

b) Aspect quantitatif :

Loi de Fick $i_{dl} = k_d C_{sol}$

k_d = cste de diffusion

Si on connaît i_{dl} et $k_d \rightarrow$ on peut déterminer C_{sol} .

En fait on n'utilise pas directement la loi de Fick car k_d dépend des conditions opératoires. La méthode la plus utilisée est celle de l'étalon interne.

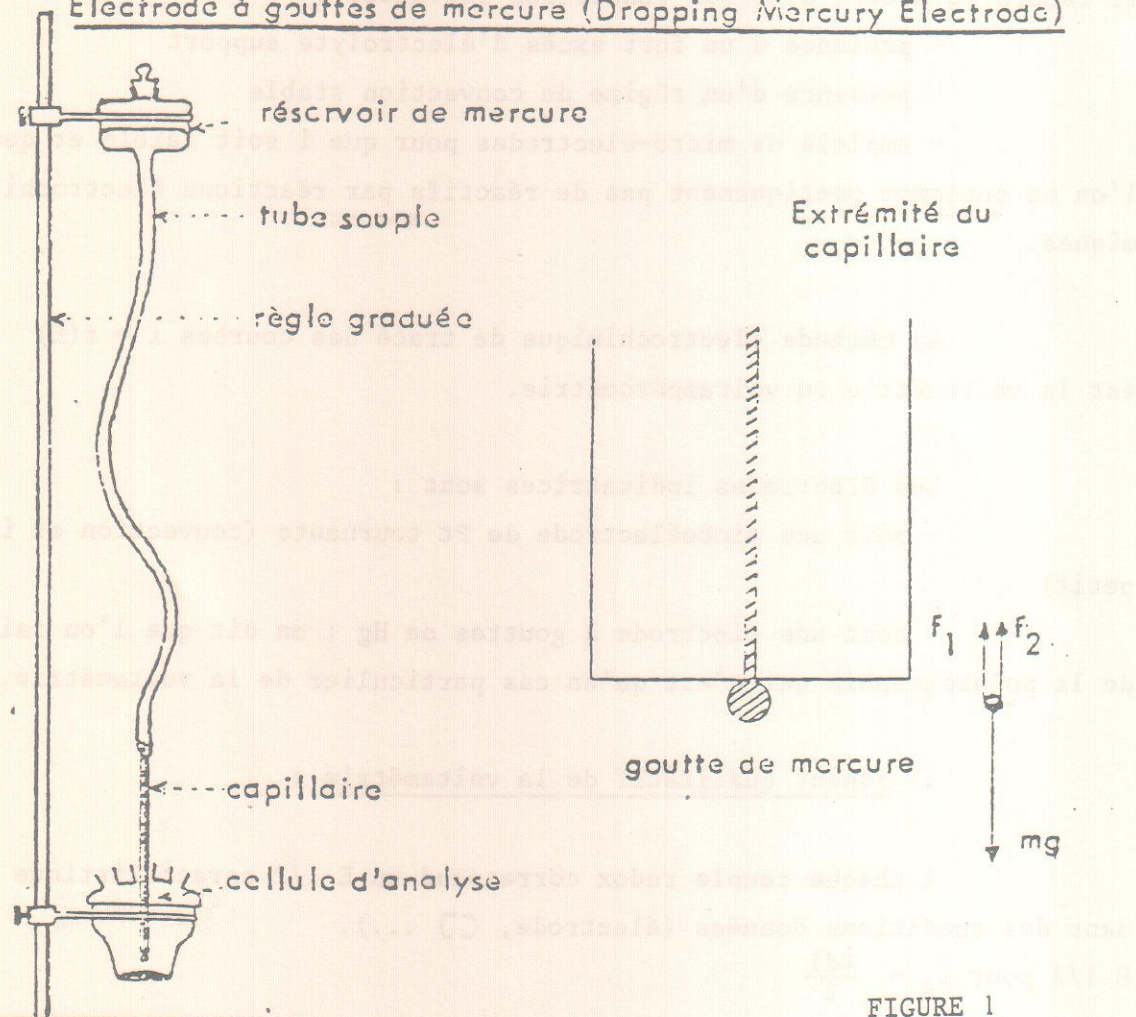
I - LA POLAROGRAPHIE :Electrode à gouttes de mercure (Dropping Mercury Electrode)

FIGURE 1

Précautions à prendre :

- Hg est toxique et cher. Ne pas le jeter dans l'évier mais le récupérer dans une cuvette.
- Hg s'amalgame avec l'air.

- Le capillaire doit toujours tremper dans une solution ou de l'eau distillée car il risque de se boucher.

- A la fin de la manipulation descendre le réservoir au minimum et mettre la pince pour arrêter la chute du Hg.

- Fonctionnement :

Equation d'Ilkovic = courant moyen.

$$\bar{i}_d = 607 n m^{2/3} D^{1/2} C^\circ T^{1/6}$$

i_d : courant moyen de diffusion μA

m : débit du capillaire = mg/s

D : coeff. de diffusion de l'espèce Cm^2/s

C° : (espèce) millimole/l

T : temps de vie d'une goutte en s

I_d va donc dépendre de la grosseur de la goutte (c'est à dire du \emptyset du capillaire) du temps de vie d'une goutte (c'est à dire de la hauteur du réservoir).

Au cours d'une expérience : ne pas changer de capillaire et la hauteur du réservoir.

- Domaine d'électroactivité : élimination de l'O₂ :

Si on trace le polarogramme d'une solution contenant un électrolyte support (par ex. KNO₃ 0,1 M) c'est à dire la courbe $i = f(E)$ on obtient la courbe suivante :

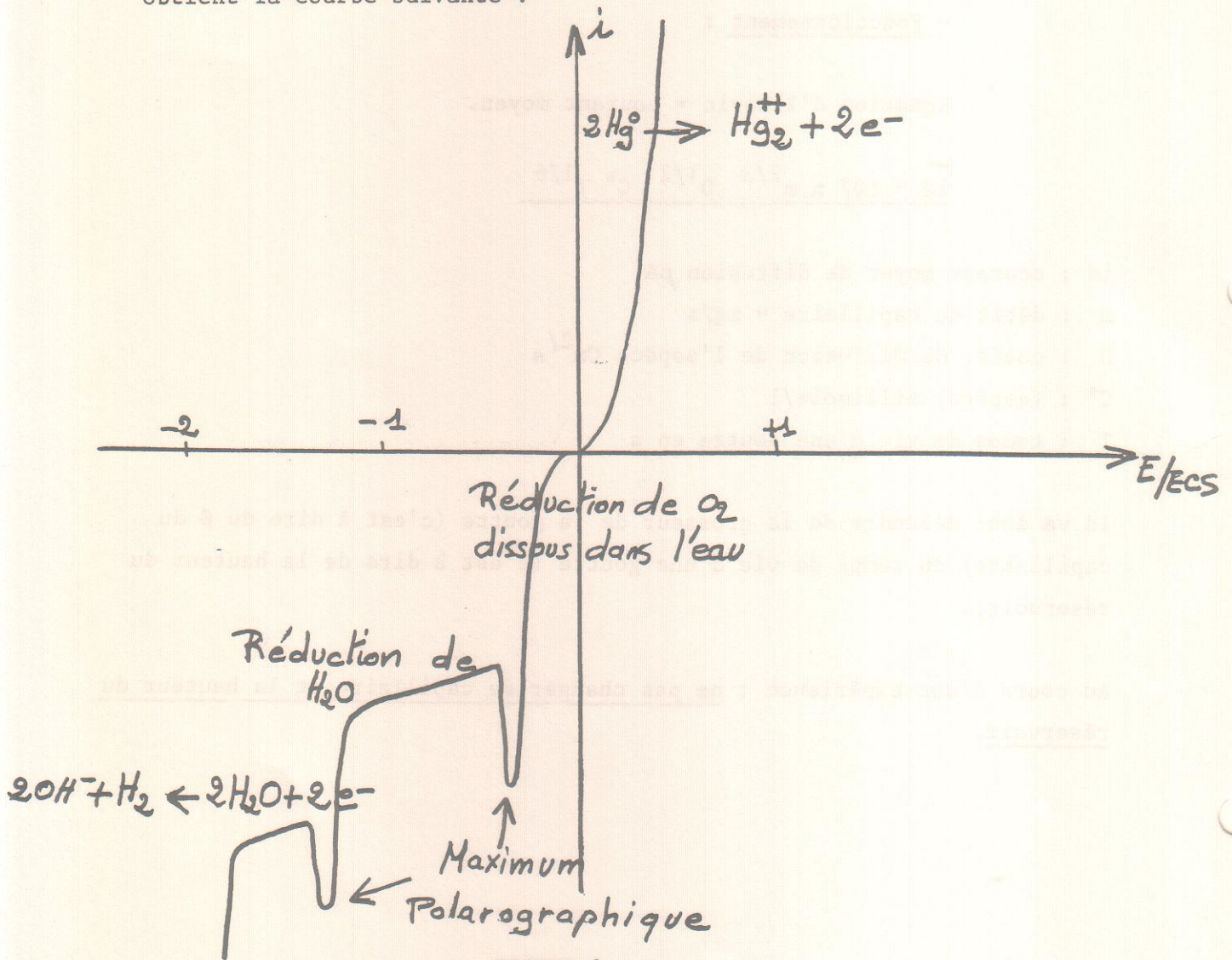


FIGURE 2

L'électrode de référence est l'ECS.

Le domaine d'électroactivité s'étend de :
0,2 v à - 1,5 v environ ces E sont %ECS

Pratiquement nous ne pourrions étudier que des réductions car à des $E < 0v/ECS$ on n'a que des réductions, donc ce seront surtout des réductions de cations métalliques.

Remarque :

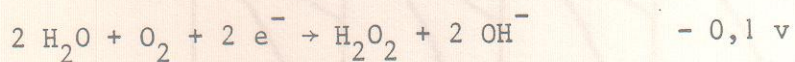
Comme on n'étudie pratiquement que des vagues cathodiques, on a conventionnellement représenté ces vagues cathodiques dans le cadran du haut à droite, (et ceci en polarographie seulement).

Pour élargir le domaine d'électroactivité vers les E négatifs on peut utiliser des solutions très alcalines.

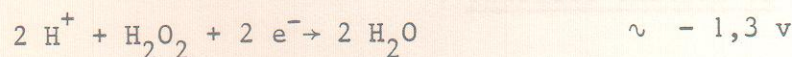
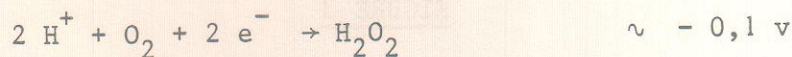
. La vague de l'O₂

On peut remarquer que l'on a dans notre domaine d'électroactivité la vague de réduction de l'O₂ dissous dans l'eau.

Milieu neutre ou alcalin :



milieu acide :



Ces vagues gênent pour l'étude de réductions.

Pour les éliminer, il suffit d'éliminer l'O₂ de l'eau en faisant barboter de l'N₂ pendant 5 mn.

. Le maximum polarographique :

On ne sait pas encore bien l'expliquer.

Pour l'éviter, il suffit de mettre quelques gouttes d'un tensio-actif (carbowax, rouge de méthyle).

Ne pas trop en mettre car on diminue la sensibilité.

- Valeur instantanée de l'intensité :

$$i_d = 708 n m^{2/3} D^{1/2} C_o t^{1/6}$$

instantanée

La surface de la goutte augmente, en même temps i augmente jusqu'à la chute de la goutte

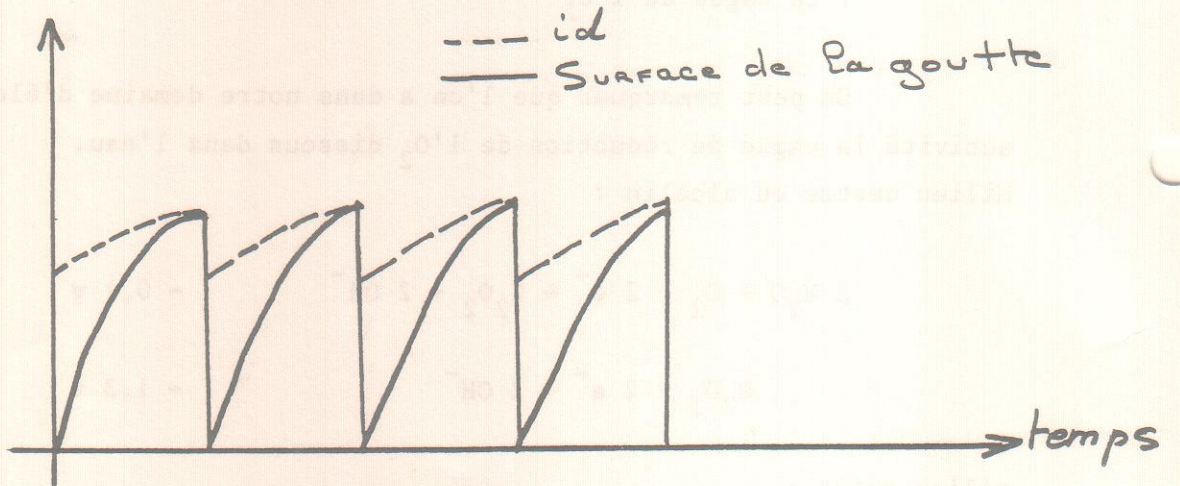


FIGURE 3

- Le courant résiduel :

En dessous de la tension de décomposition i devrait être = 0 or on a toujours une faible i résiduelle.

2 causes principales :

. courant capacitif ou non faradayique dû au condensateur formé par la double couche :

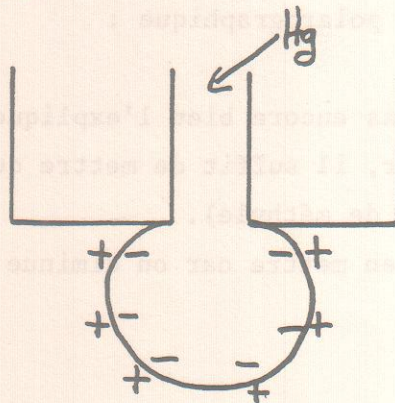


FIGURE 4

. Courant venant de l'électrolyse d'impuretés.

Lorsqu'on détermine i_{dl} , il faut toujours enlever $i_{résid.}$

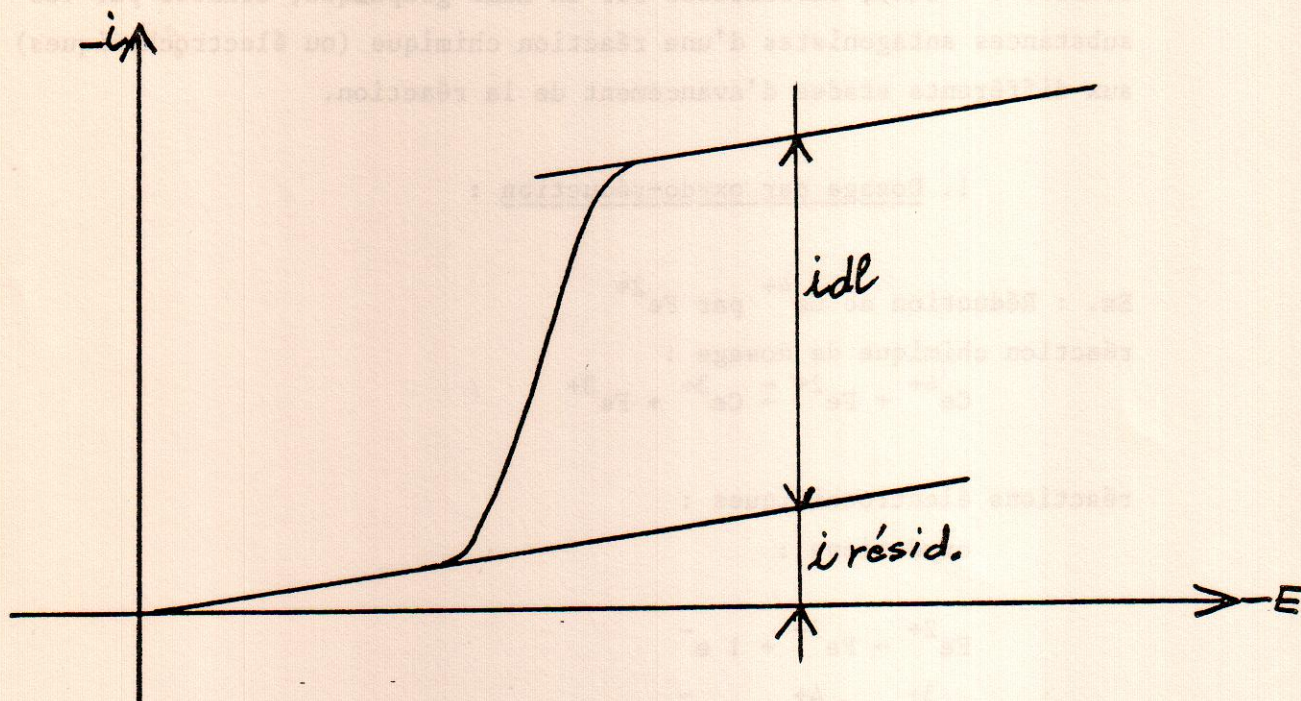


FIGURE 5

II - FAISCEAUX DE COURBES INTENSITE - POTENTIEL :

On appelle faisceau de courbes $i = f(E)$, les différentes courbes $i = f(E)$, rassemblées sur un même graphique, données par les substances antagonistes d'une réaction chimique (ou électrochimiques) aux différents stades d'avancement de la réaction.

1. Dosage par oxydo-réduction :

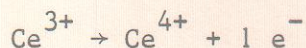
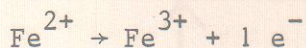
Ex. : Réduction de Ce^{4+} par Fe^{2+}

réaction chimique de dosage :

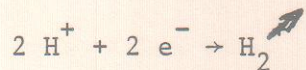
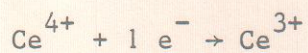
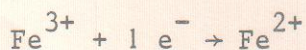


réactions électrochimiques :

oxydations :



réductions :



a) Courbe 1 avant le dosage :

Au départ dans la solution des ions Ce^{4+} de l'eau et l'électrolyte support. Nous aurons donc les courbes d'oxydation de l'eau et de réduction de Ce^{4+} et de l'eau.

b) Courbe 2 : à mi-réaction :

La moitié des Ce^{4+} a été consommée par réduction chimique par les ions Fe^{2+} . Il s'est formé autant de Ce^{3+} et Fe^{3+} .

Nous avons dans la solution :

$(\text{Ce}^{4+}) = (\text{Fe}^{3+}) = (\text{Ce}^{3+})$ de l'eau et l'électrolyte support.

c) Courbe 3 : point équivalent :

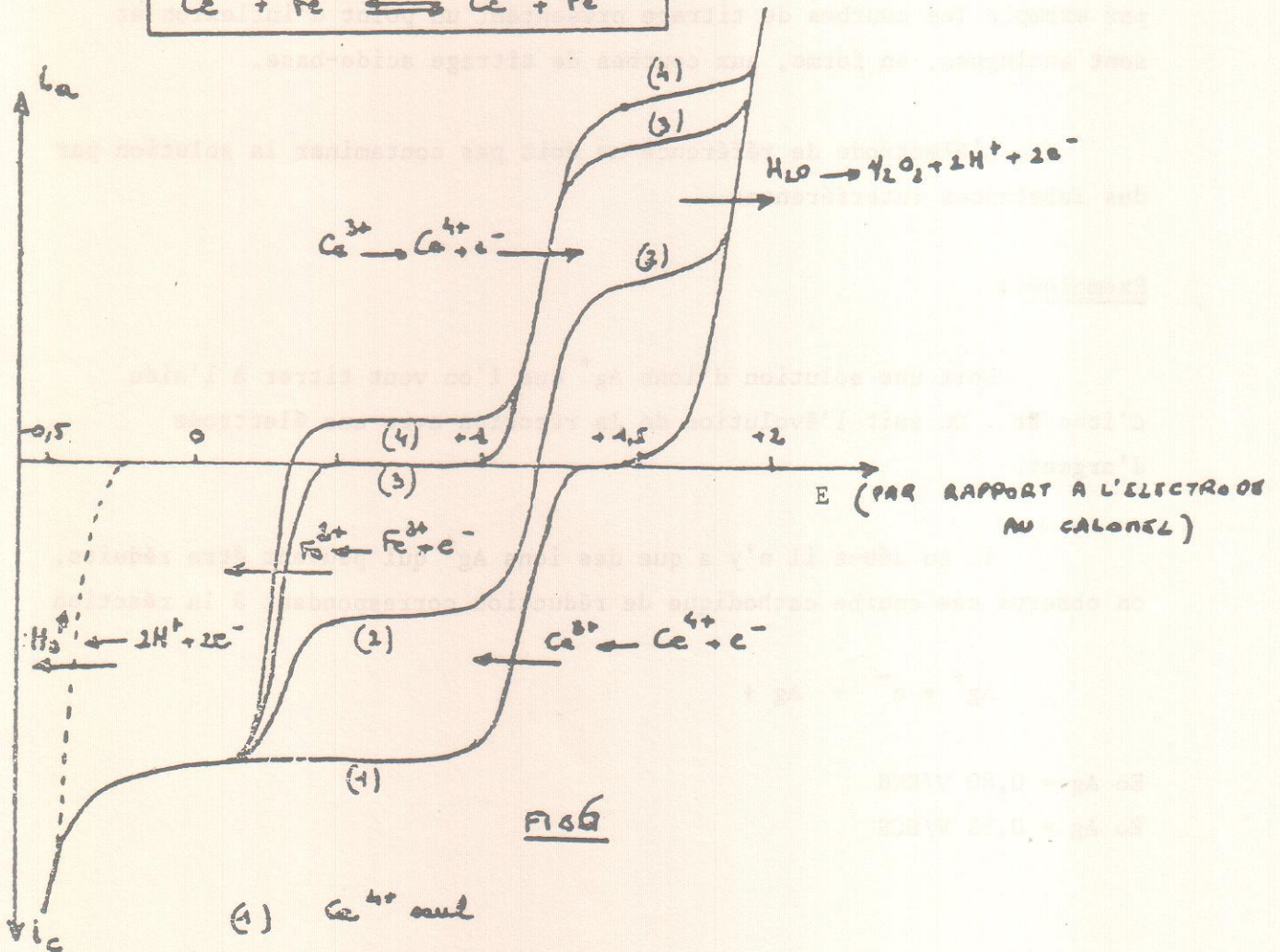
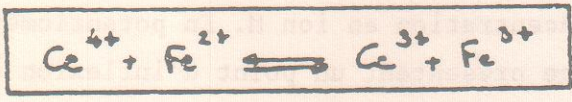
Tous les ions Ce^{4+} ont été réduits.

Nous avons : $(\text{Ce}^{3+}) = (\text{Fe}^{3+})$ de l'eau et l'électrolyte support.

d) Courbe 4 : après le point équivalent :

Nous ajoutons un excès de Fe^{2+} qui ne réagit pas car il n'y a plus de Ce^{4+} .

Nous avons $(\text{Ce}^{3+}) = (\text{Fe}^{3+})$ (même concentration que la courbe 3) dans ions Fe^{2+} , de l'eau et l'électrolyte support.



- (1) Ce^{4+} seul
- (2) ml - réaction
- (3) POINT D'EQUIVALENCE
- (4) EXCES DE Fe^{2+}

2. Dosage par précipitation :

Titration par précipitation :

S'il se produit un précipité de sel peu soluble par mise en présence de deux ions, le titrage de l'un par l'autre peut souvent être suivi. La difficulté provient surtout du choix limité d'électrodes utilisables. L'électrode d'argent est une électrode très employée.

Si M est l'ion métallique dont on suit la concentration au cours d'un titrage, le potentiel d'électrode est :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log (M)$$

Il varie brusquement au point d'équivalence car il y a une modification importante de la concentration en ion M. En potentiométrie par exemple les courbes de titrage présentent un point d'inflexion et sont analogues, en forme, aux courbes de titrage acide-base.

L'électrode de référence ne doit pas contaminer la solution par des substances interférentes.

Exemples :

Soit une solution d'ions Ag^+ que l'on veut titrer à l'aide d'ions Br^- . On suit l'évolution de la réaction avec une électrode d'argent.

1. Au début il n'y a que des ions Ag^+ qui peuvent être réduits, on observe une courbe cathodique de réduction correspondant à la réaction



$$E_0 \text{ Ag} = 0,80 \text{ V/ENH}$$

$$E_0 \text{ Ag} = 0,55 \text{ V/ECS}$$

2. Si l'on ajoute des bromures, il se forme Ag Br qui peut être réduit :

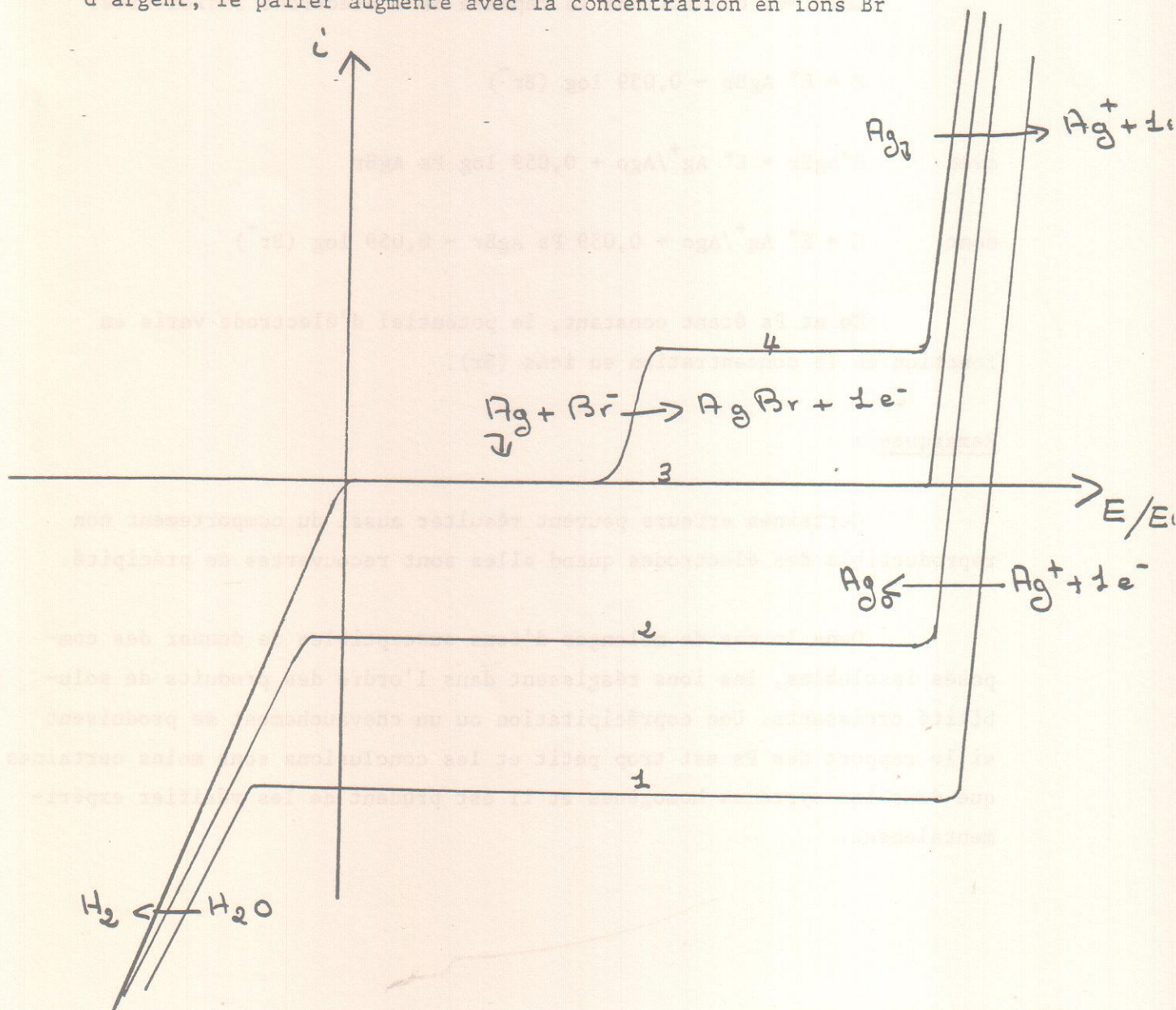


La concentration en Ag^+ diminue et le palier de diffusion diminue aussi. De plus, on voit apparaître la vague de réduction de Ag Br

3. Au point d'équivalence, il n'y a pas d'excès de Ag^+ ou de Cl^-

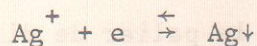
$$(\text{Ag}^+) = (\text{Cl}^-) = \sqrt{PS} \quad E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log \sqrt{PS}$$

4. Lorsque tous les ions Ag^+ de la solution ont été titrés, le courant est alors limité par la diffusion des ions Br^- vers l'électrode d'argent, le palier augmente avec la concentration en ions Br^-



Conclusions :

Avant l'équivalence, l'électrode indicatrice répond directement à la concentration en ions Ag^+



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

Après le point équivalent, il existe dans le milieu réactionnel le précipité d'Ag Br dont la solubilité est régie par le produit de solubilité



Celui-ci conditionne la réponse de l'électrode indicatrice.

$$E = E^\circ_{\text{AgBr}} - 0,059 \log (\text{Br}^-)$$

avec $E^\circ_{\text{AgBr}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log P_s \text{ AgBr}$

donc $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 P_s \text{ AgBr} - 0,059 \log (\text{Br}^-)$

E° et P_s étant constant, le potentiel d'électrode varie en fonction de la concentration en ions (Br).

Remarques :

Certaines erreurs peuvent résulter aussi du comportement non reproductible des électrodes quand elles sont recouvertes de précipité.

Dans le cas de mélanges d'ions susceptibles de donner des composés insolubles, les ions réagissent dans l'ordre des produits de solubilité croissants. Une coprécipitation ou un chevauchement se produisent si le rapport des P_s est trop petit et les conclusions sont moins certaines que dans les systèmes homogènes et il est prudent de les vérifier expérimentalement.

Exemples :

Potentiométrie à intensité nulle.

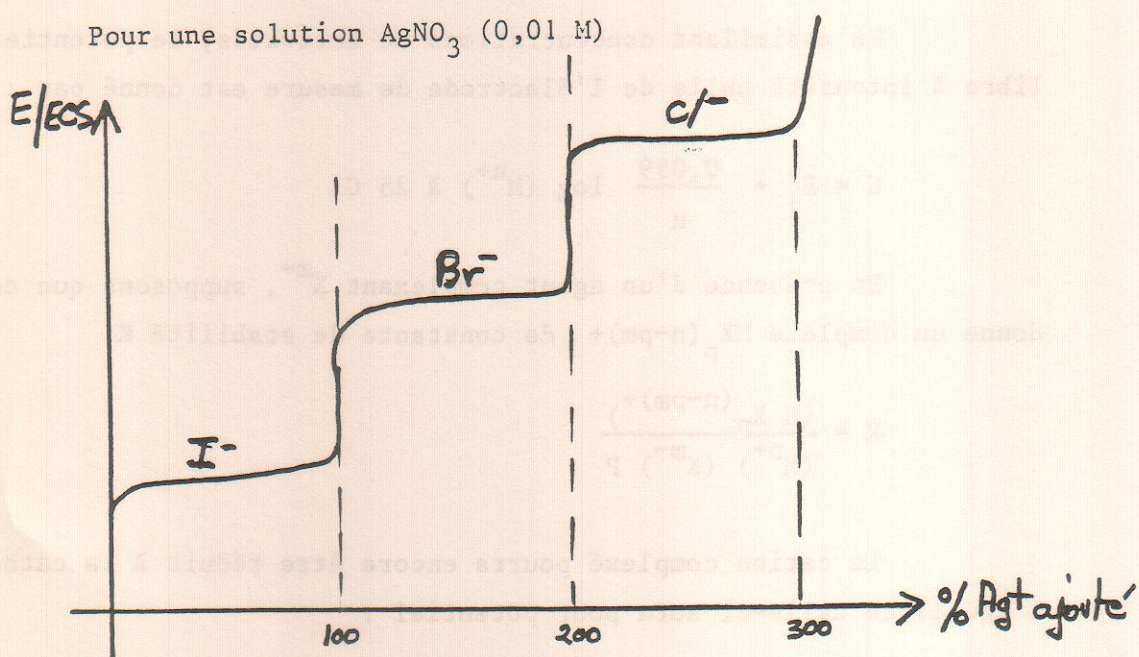
Titration d'un mélange $I^- + Br^- + Cl^-$ (0,01 M)

$$P_s \text{ AgI} = 10^{-16} \text{ M}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$P_s \text{ AgBr} = 10^{-12} \text{ M}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$P_s \text{ AgCl} = 10^{-10} \text{ M}^2 \text{ l}^{-2}$$

Pour une solution AgNO_3 (0,01 M)

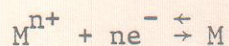


l'électrode indicatrice est une électrode d'argent.

3. Dosage par complexométrie :

Lorsqu'un cation est complexé, sa vague de réduction est déplacée vers les potentiels plus négatifs, car sa réduction devient plus difficile.

Considérons un ion métallique M^{n+} en solution aqueuse dont la réduction est réversible :



En assimilant concentrations et activités, le potentiel d'équilibre à intensité nulle de l'électrode de mesure est donné par :

$$E = E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log (M^{n+}) \text{ à } 25 \text{ C}$$

En présence d'un agent complexant X^{m-} , supposons que cet ion donne un complexe $MX_p^{(n-pm)+}$ de constante de stabilité K

$$K = \frac{(M X_p^{(n-pm)+})}{(M^{n+}) (X^{m-})^p}$$

Le cation complexé pourra encore être réduit à la cathode et à l'équilibre celle-ci aura pour potentiel :

$$\begin{aligned} E &= E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log (M^{n+}) = \\ &= E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{(M X_p^{(n-pm)+})}{(X^{m-})^p K} \end{aligned}$$

$$E = E_1^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K + \frac{0,059}{n} \log \frac{(M X_p^{(n-pm)+})}{(X^{m-})^p}$$

Le potentiel standard étant obtenu lorsque toutes les activités sont égales à 1. On aura donc :

$$E = E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{(M X_p^{(n-pm)-})}{(X^{m-})^p}$$

avec
$$E_2^{\circ} = E_1^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K$$

III - METHODES ELECTROCHIMIQUES INDICATRICES DU PE :

La potentiométrie et l'ampérométrie font partie des méthodes analytiques qui permettent de mettre en évidence la fin d'une réaction.

A. LA POTENTIOMETRIE :

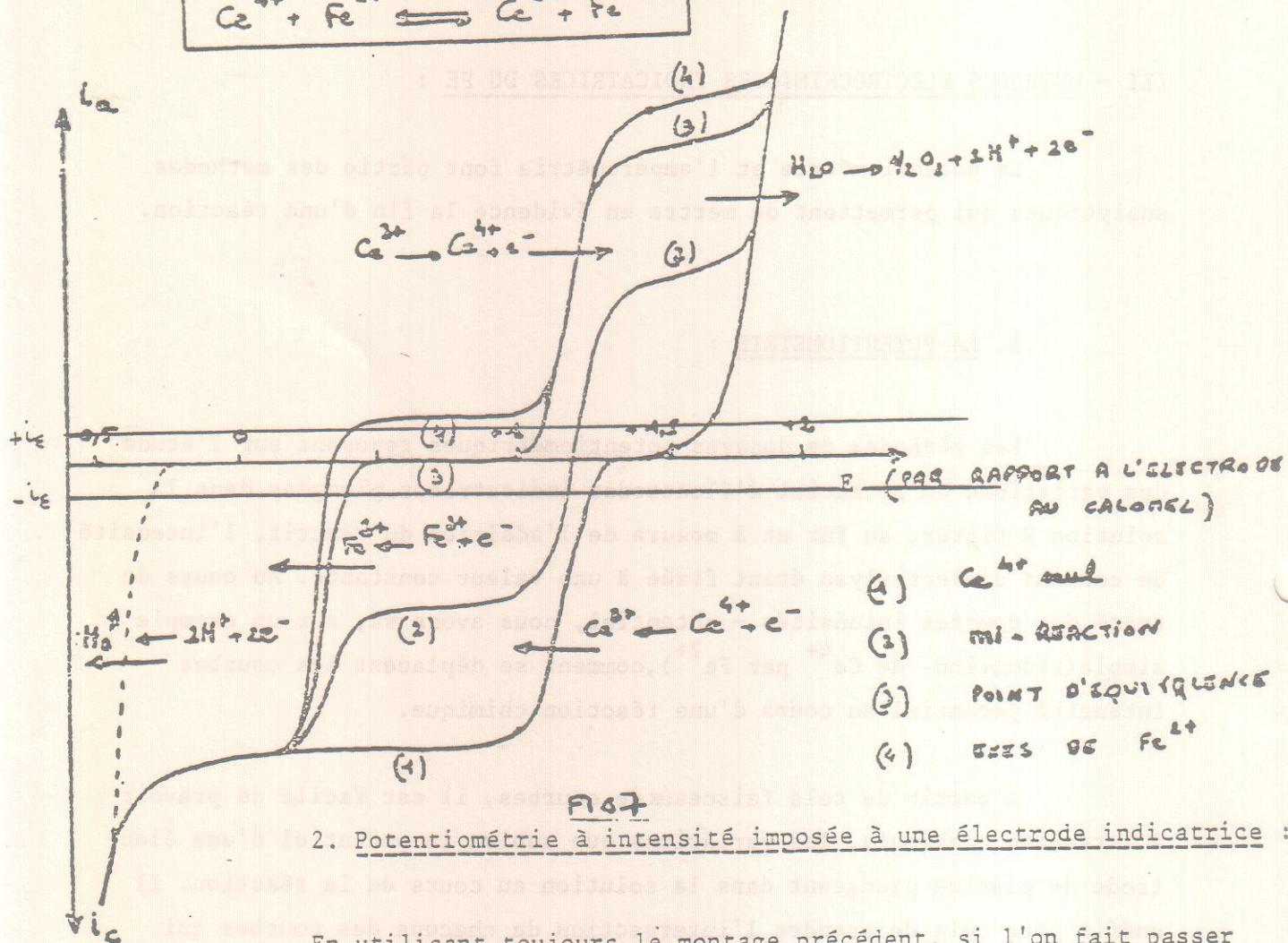
Les méthodes de dosages potentiométriques reposent sur l'étude des variations du potentiel d'électrodes indicatrices plongées dans la solution à titrer, au fur et à mesure de l'addition du réactif, l'intensité du courant d'électrolyse étant fixée à une valeur constante. Au cours du tracé des courbes intensités - potentiel, nous avons vu, sur un exemple simple (réduction de Ce^{4+} par Fe^{2+}), comment se déplacent les courbes intensité potentiel au cours d'une réaction chimique.

A partir de tels faisceaux de courbes, il est facile de prévoir à intensité constante, les variations que subira le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution au cours de la réaction. Il suffit pour cela de prendre l'intersection de chacune des courbes qui correspond à une étape déterminée du dosage, avec une parallèle à l'axe des potentiels d'ordonnée convenable et de tracer la courbe $E = f$ (vol. de réactif ajouté).

A l'aide de la figure 7, nous allons envisager successivement les différentes méthodes de repérage possibles.

1. Potentiométrie à intensité nulle à une électrode indicatrice :

On plonge dans la solution une électrode indicatrice de platine et une électrode de référence. Ces deux électrodes étant reliées à un millivoltmètre, on suit les variations de E en fonction de la quantité de réactif ajoutée (en l'occurrence les ions Fe^{++}).



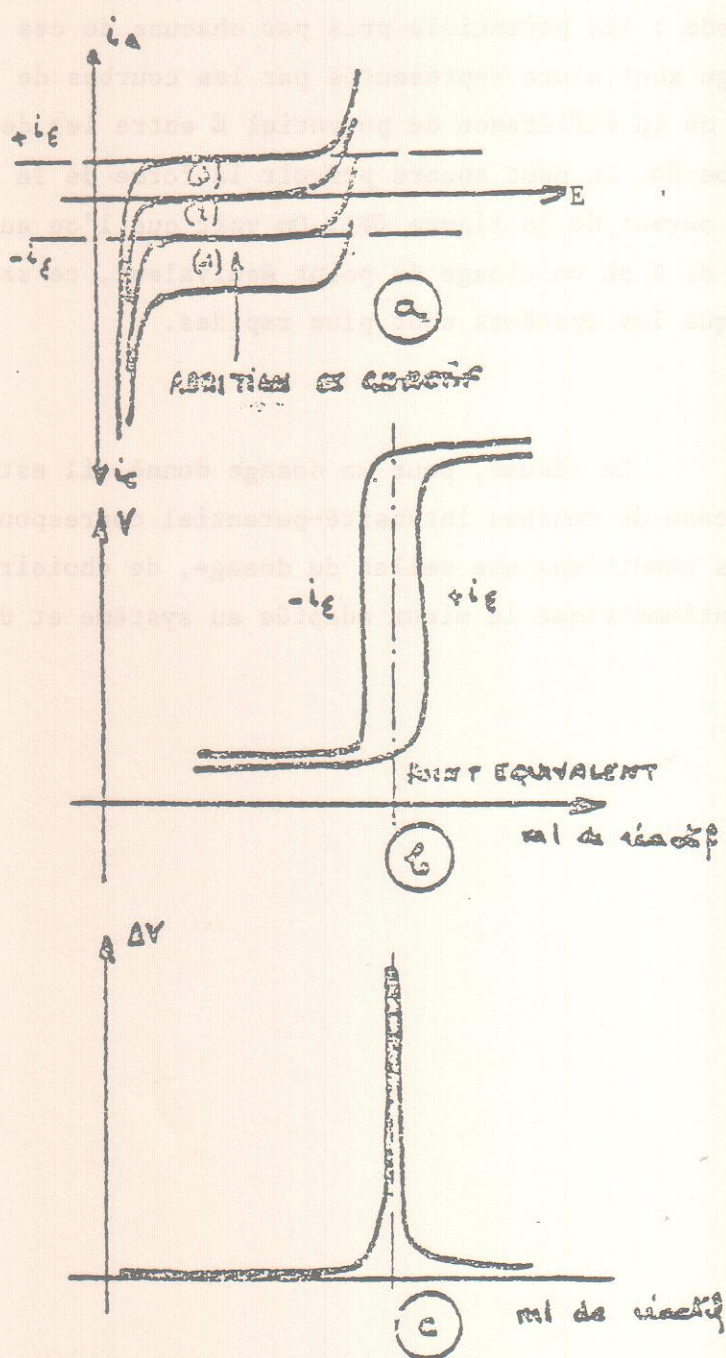
2. Potentiométrie à intensité imposée à une électrode indicatrice :

En utilisant toujours le montage précédent, si l'on fait passer dans le circuit d'électrolyse un courant de faible intensité on peut encore prévoir la forme des courbes de dosage $E = f(\text{ml réactif})$ en prenant les intersections des courbes intensité-potential avec une parallèle à l'axe des potentiels d'ordonnée convenable $+i_e$ ou $-i_e$.

Si le courant imposé est cathodique, c'est à dire si le sens de passage du courant est tel que dans le circuit extérieur aux électrodes, il aille de l'électrode de platine à l'électrode de calomel (électrode de platine reliée au pôle - de la source de tension et électrode au calomel reliée au pôle +, l'ordonnée de cette droite sera $-i_e$; si le courant est anodique, l'ordonnée sera $+i_e$; i_e devra être suffisamment faible pour ne pas modifier la composition de la solution par électrolyse : généralement on utilise un courant de 1 μA .

Pour un système rapide, la figure 7 montre que les courbes de dosages potentiométriques ne seront pas beaucoup modifiées par le passage d'un courant, qu'il soit anodique ou cathodique, puisque les courbes $i = f(E)$ coupent la droite $i = 0$ très franchement.

D'après la figure 8a, on voit que si i_e est assez important, le virage aura lieu avant ou après le point réel d'équivalence lorsqu'on additionne le réactif dans la solution. En pratique i_e est choisi suffisamment petit ($1 \mu A$) pour que ceci n'entraîne aucune erreur appréciable dans le dosage. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 8b.



- Figure 8 -

3. Potentiométrie à intensité imposée à 2 électrodes indicatrices :

Si l'on plonge dans la solution deux électrodes indicatrices de platine identiques et qu'on les relie à un millivoltmètre, les potentiels pris par ces deux électrodes étant évidemment les mêmes tout au long du dosage, la différence de potentiel mesurée par le millivoltmètre sera donc toujours égale à 0.

Par contre, si l'on fait passer un faible courant i_e dans le circuit, l'une des électrodes jouera alors le rôle de cathode et l'autre d'anode ; les potentiels pris par chacune de ces électrodes au cours du dosage sont alors représentés par les courbes de la figure 8b et la variation de la différence de potentiel E entre les deux électrodes par la courbe 8c. On peut encore prévoir la forme de la courbe de dosage à l'aide des courbes de la figure (7). On voit que l'on aura une brusque augmentation de E au voisinage du point équivalent, ce saut étant d'autant plus net que les systèmes sont plus rapides.

En résumé, pour un dosage donné, il est possible à partir du faisceau de courbes intensité-potentiel correspondant tracées dans les mêmes conditions que celles du dosage, de choisir la méthode de dosage potentiométrique la mieux adaptée au système et donc la plus précise.

B. AMPEROMETRIE :

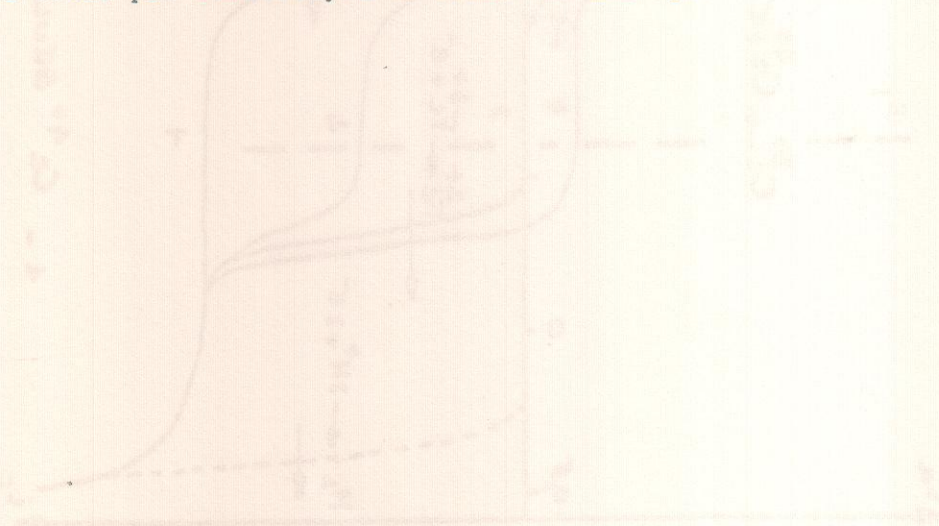
L'ampérométrie consiste à suivre les variations du courant d'électrolyse en fonction du volume de réactif ajouté, lorsqu'on fixe le potentiel d'une électrode indicatrice, ou la différence de potentiel entre deux électrodes indicatrices, à une valeur déterminée.

Comme en potentiométrie il sera donc possible de prévoir la forme d'une courbe de titrage ampérométrique, et même d'évaluer grossièrement "a priori" sa sensibilité, d'après l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux deux systèmes Redox mis en jeu par le dosage.

Il y a deux types principaux de titrages ampérométriques :

- les titrages à une électrode indicatrice et une électrode de référence
- les titrages à deux électrodes indicatrices.

Dans les deux cas, on impose une tension constante entre les deux électrodes, la surface de celles-ci et la composition de la solution étant choisies de telle sorte que le courant d'électrolyse soit suffisamment faible (quelques μA) pour ne pas modifier la concentration de l'espèce à doser par électrolyse au cours du titrage.



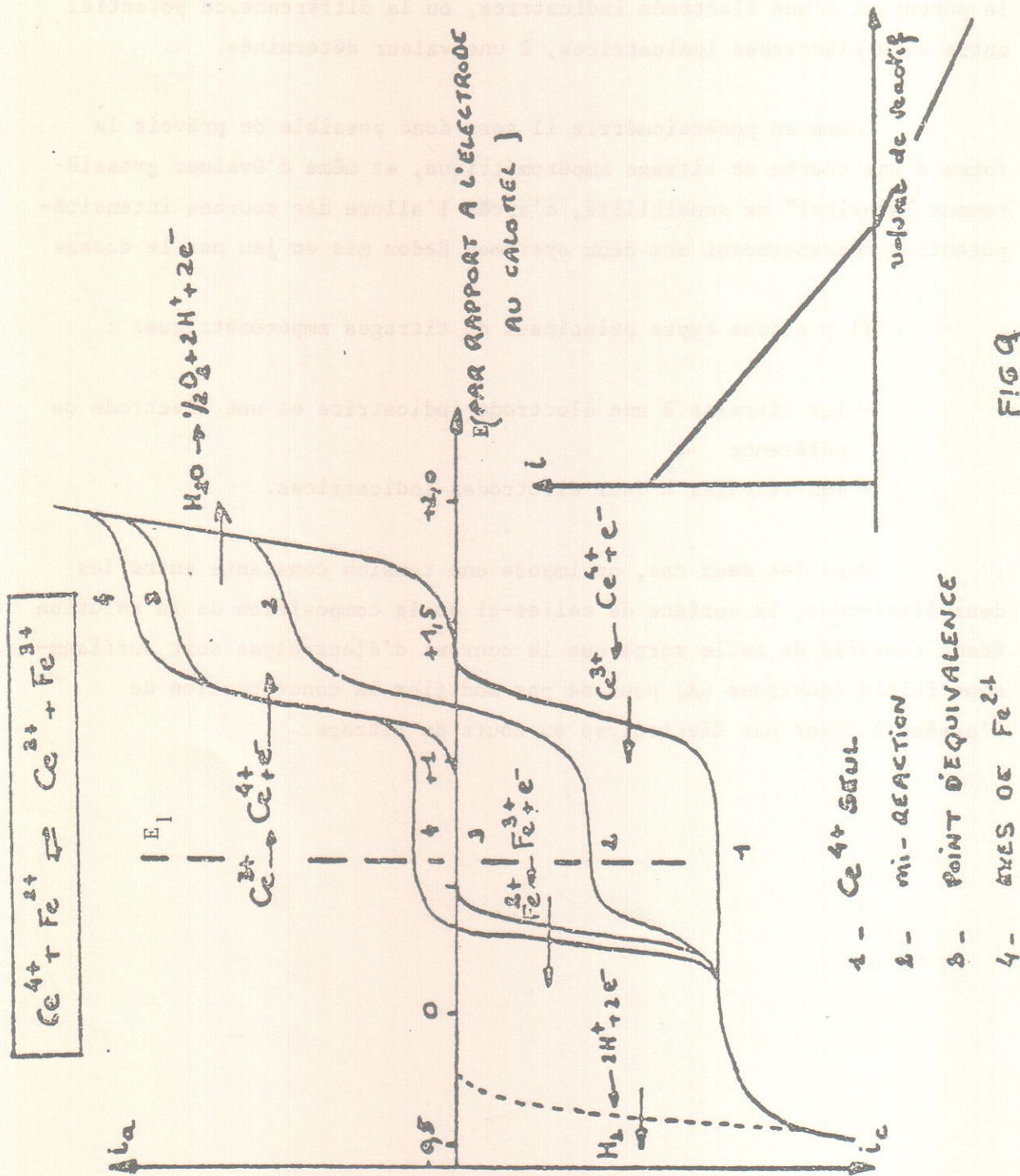


FIG 9

1. Titrage à une électrode indicatrice :

Considérons la figure 9, le faisceau de courbes intensité-potentiel correspondant au dosage des ions Ce^{4+} par les ions Fe^{2+} . Imposons à une électrode indicatrice de platine un potentiel constant correspondant à E_1 . Pour cela appliquons une différence de potentiel égale à E_1 entre une électrode au calomel (dont le potentiel, 0,242 V, par rapport à l'électrode normale à hydrogène, a été choisi comme origine des abscisses) et une électrode de platine. L'intensité du courant d'électrolyse en début de titrage, si l'électrode utilisée est la même que celle qui a servi à tracer les courbes intensité-potentiel, sera donnée par la hauteur du palier du courant limite de réduction des ions Ce^{4+} . La quantité d'ions Ce^{4+} en solution pourra donc être évaluée en cours de dosage par la valeur de l'intensité du courant cathodique i_c . Celui-ci va diminuer au cours de l'addition de Fe^{2+} et s'annulera au point d'équivalence. Après celui-ci, l'excès d'ions Fe^{2+} dans la solution sera de même caractérisé par un courant anodique i_a , dont l'intensité sera proportionnelle à la concentration en ions Fe^{2+} . En portant les valeurs de i en fonction du volume de réactif ajouté on obtiendra deux droites (figure 9 dont les pentes seront également différentes puisqu'elles dépendent des constantes de vitesse de réduction et d'oxydation des ions mis en cause, ici Ce^{4+} et Fe^{2+}).

$$i_a = K_{Fe^{2+}} (Fe^{2+}) \quad \text{et} \quad i_c = K_{Ce^{4+}} (Ce^{4+})$$

Le point équivalent sera donné par l'intersection de ces deux droites.

Le principe du dosage ampérométrique à une électrode indicatrice consiste donc à suivre les variations de la concentration d'une espèce électroactive en suivant les variations de la hauteur de son palier de courant limite de diffusion. Ceci implique donc que l'on opère ces dosages dans des conditions telles que ces paliers existent : c'est-à-dire dans les conditions mêmes que l'on utilise pour le tracé des courbes intensité-potentiel correspondantes : utilisation d'une microélectrode indicatrice présence d'un électrolyte support qui assure le transport des charges électriques, et renouvellement constant de la solution à la surface de l'électrode soit de préférence, en faisant tourner l'électrode, soit en la maintenant fixe et en agitant vivement la solution.

Remarques :

1) La forme des courbes $i = f(E)$ permet de choisir la valeur du potentiel qui convient le mieux au dosage étudié. La connaissance de ces courbes est un fait presque indispensable à la mise au point d'un tel dosage.

2) On doit noter que le point équivalent n'aura lieu rigoureusement pour $i = 0$ que si le courant résiduel est lui-même nul à la valeur de E imposée, ce qui n'est pas toujours le cas. Il est donc préférable d'évaluer le point d'équivalence par l'intersection des deux droites, plutôt que par le repérage du point pour lequel $i = 0$.

3) L'addition du titrant provoque la dilution de la solution. Il y a lieu d'en tenir compte pour corriger l'intensité du courant lue sur le microampèremètre. Si V est le volume initial de la solution, v le volume de titrant ajouté, l'intensité lue doit être multipliée par le facteur $\frac{V + v}{V}$.

$$i_{\text{exact}} = i_{\text{lu}} \times \frac{V + v}{V}$$

4) Si l'on opère dans les conditions énumérées plus haut, les courbes $i = f(\text{ml de réactif})$ sont rigoureusement des droites. On préfère parfois simplifier le montage, utiliser une électrode de surface plus grande et non tournante, et se contenter d'une courbe moins rectiligne dont seule les portions loin du point d'équivalence sont sensiblement linéaires, ce qui du reste suffit généralement à la détermination de celui-ci.

2. Titration ampérométrique à deux électrodes indicatrices :

On plonge dans la solution deux électrodes indicatrices entre lesquelles on impose une différence de potentiel ΔE constante. A chacune des électrodes correspond une courbe $i = f(E)$. Ces courbes sont évidemment identiques si les deux électrodes le sont elles-mêmes. A partir de ces courbes on peut encore prévoir les variations de i au cours du dosage.

a) Cas où on impose un ΔE important (quelques centaines de mV) entre les électrodes :

- Une des électrodes conserve un potentiel sensiblement constant.

Si le potentiel de l'une des électrodes dépend non pas des substances réduites ou oxydées au cours du titrage mais de l'électrolyse d'une substance qui lui est étrangère, son potentiel reste invariable pendant le titrage. On est donc ramené à un cas très voisin du précédent.

Pour que ce genre de dosage soit réalisable, il est évidemment nécessaire que le potentiel de l'électrode qui joue le rôle de référence soit à peu près constant. Ceci sera d'autant plus vrai que la vague $i = f(E)$ qui fixe ce potentiel sera plus verticale.

- Les deux électrodes sont indicatrices.

Considérons le cas où aucune des électrodes n'a son potentiel fixé à une valeur constante par une réaction à l'électrode. Un tel exemple est illustré par le dosage des ions Ce^{4+} par les ions Fe^{2+} (figure 9). En imposant ΔE de 600 mV environ entre les deux électrodes, l'intensité du courant d'électrolyse sera limitée tout d'abord par le palier de diffusion des ions Ce^{4+} puis par le palier de diffusion anodique des ions Ce^{3+} . La courbe de dosage passera donc par une valeur minimum au point d'équivalence. (Figure 10b).

b) Cas où on impose un faible ΔV (quelques dizaines de millivolts) entre les deux électrodes :

Si on impose un faible ΔV entre deux électrodes de platine, le courant ne passera que si le système est rapide et que si les formes oxydées et réduites sont toutes les deux présentes. Si le système est lent, même si les deux formes sont présentes, ou si le système est rapide et qu'il n'y ait que l'une des formes oxydées ou réduites, le courant sera nul.

Pour un système rapide, qui seul donc présente de l'intérêt pour cette méthode, le courant s'annulera quand l'un des constituants du système redox disparaîtra. Pour mettre en évidence la fin d'un titrage, il suffira donc de noter l'instant où s'annule le courant. C'est le principe de la méthode du "dead-stop end-point". Comme on ne travaille plus sur les paliers de diffusion, il n'est plus nécessaire pour ce genre de dosage d'observer strictement les conditions d'agitation régulière, de faible surface d'électrode ... comme précédemment.

En dosant un système rapide par un système rapide (exemple : Ce^{4+} par Fe^{2+}) on aura une courbe du type 10.

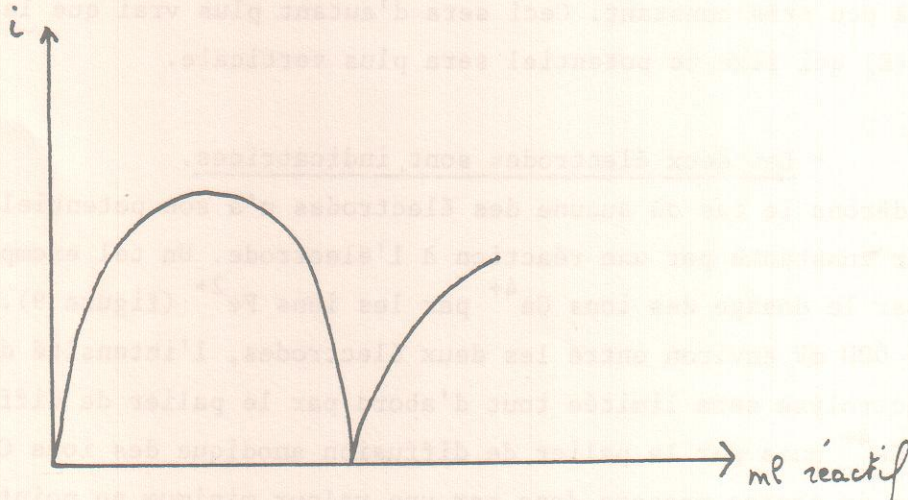


FIGURE 10

EXERCICES

I - 1°) Tracer les courbes de dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} (système rapide).

$$E_{\text{eq}} = 0,77 + 0,06 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

$$E_{\text{eq}} = 1,4 + 0,06 \log \frac{|\text{Ce}^{4+}|}{|\text{Ce}^{3+}|}$$

- a) avant le dosage
- b) à mi-dosage
- c) au point équivalent
- d) après le point équivalent.

2°) Tracer les courbes potentiométriques :

- a) 1 électrode indicatrice et intensité nulle
- b) 1 électrode indicatrice et intensité imposée
 - + i
 - i
- c) 2 électrodes indicatrices et intensité $\neq 0$

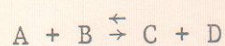
3°) Tracer les courbes ampérométriques :

- a) 1 électrode indicatrice $E = + 1 \text{ v}$
 - $E = + 0,5 \text{ v}$
- b) 2 électrodes indicatrices = $\Delta E = 1 \text{ v}$
 - $\Delta E = 0,6 \text{ v}$
 - $\Delta E = 50 \text{ mV}$

NOTIONS GÉNÉRALES SUR L'UTILISATION DES COURBES DE TITRATION

I - PRINCIPE DES TITRAGES :

A une solution du corps A à doser, on ajoute un réactif B qui réagit sur A, par exemple :



Le réactif B est ajouté en quantités connues soit par volumétrie, soit encore par coulométrie. Par volumétrie, c'est à dire que l'on mesure les volumes d'une solution de B de concentration connue. Par coulométrie, c'est à dire que l'on prépare par électrolyse des quantités de B qui sont connues par détermination de la quantité d'électricité mise en jeu.

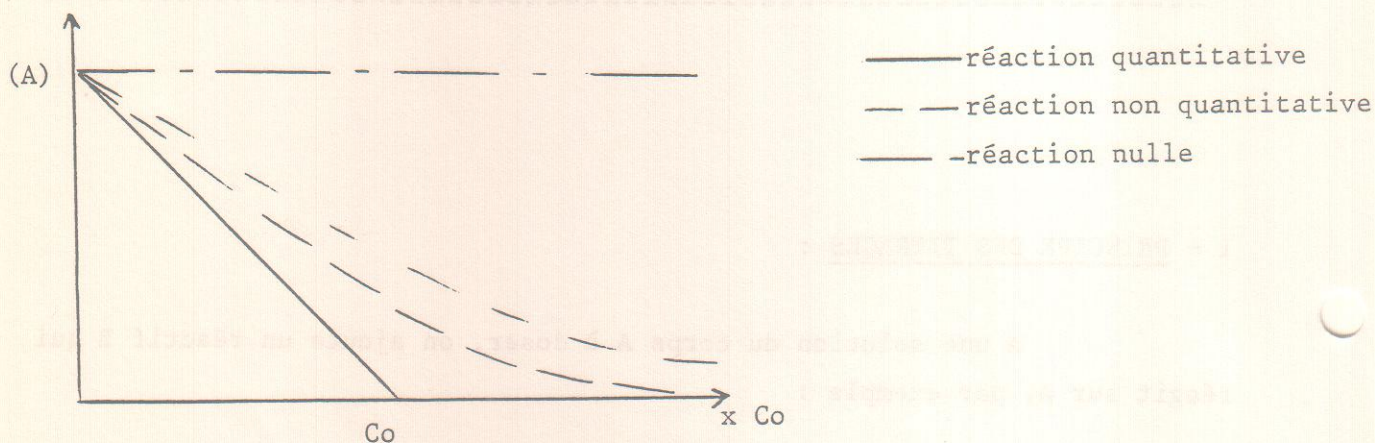
Si on sait déterminer le point d'équilibre, il suffit de connaître la quantité de B ajouté pour en déduire la quantité de A.

II - COURBES DE TITRAGES LINEAIRES :

En abscisses, nous portons les quantités de réactif ajoutées, en ordonnées une grandeur reliée linéairement à une ou plusieurs concentrations des corps mis en jeu dans la réaction. Du point de vue expérimental, ceci correspond à des mesures d'absorbance (loi de Beer), de conductance, ampérométriques (loi de Fick) etc.

Soit la réaction $A + B \rightarrow C + D$ dans laquelle 4 concentrations varient. Supposons qu'à une solution contenant le corps A à la concentration C_0 , on ajoute une quantité de B qui corresponde à la concentration $x C_0$.

La variation de la concentration de A par exemple est représentée par la figure suivante :



L'écart entre la réaction réelle et la réaction supposée quantitative est maximum au PE.

Le plus souvent on trace ces courbes pour déterminer le PE de la réaction.

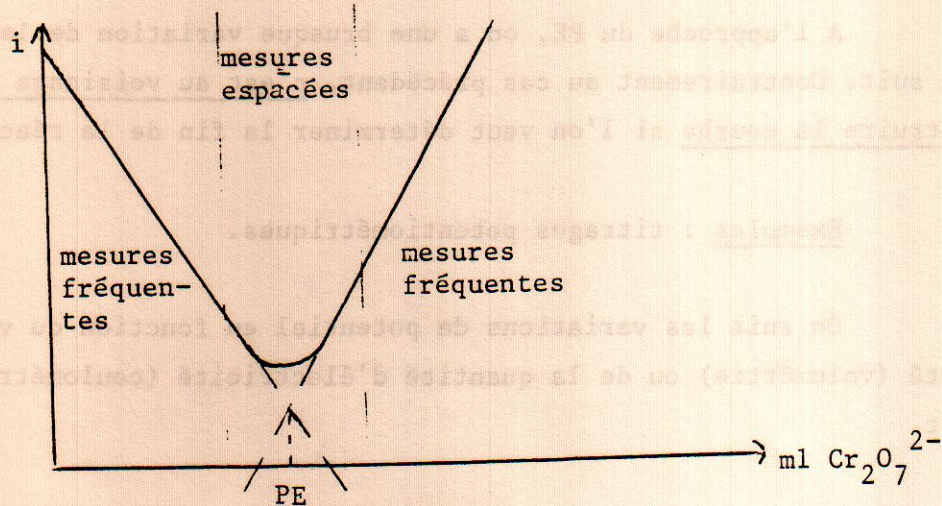
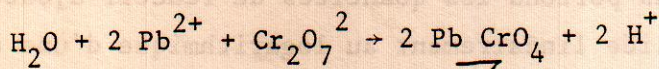
- Il suffit de quelques points pour tracer les droites avec certitude. En fait, on a intérêt à faire plusieurs déterminations et en tenant compte de ces diverses mesures on compense partiellement la dispersion due à l'appareil de mesure.

- La méthode a l'avantage de permettre de suivre des réactions non quantitatives. Dans ce cas, les déterminations doivent être faites loin du PE.

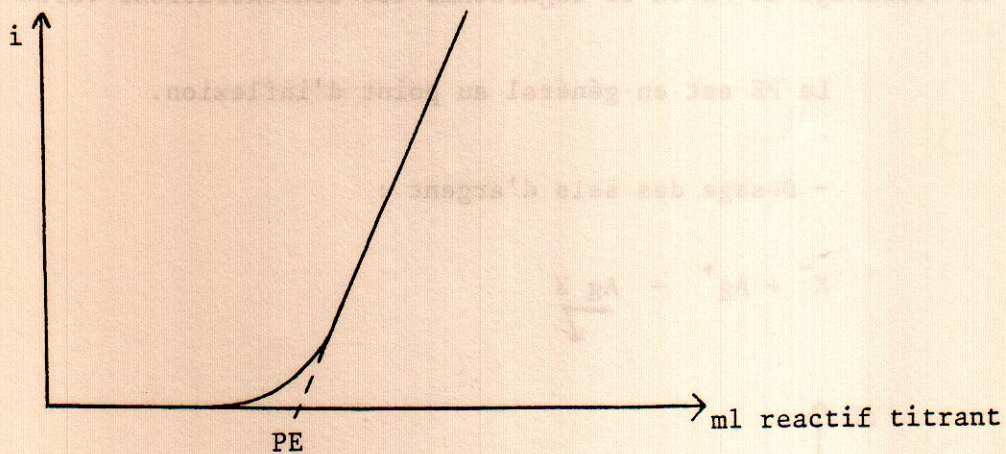
a) Exemple : ampérométrie : Loi de Fick $I_d = kC$

Le titrage consiste à suivre l'intensité du courant au cours d'une réaction tout en maintenant le potentiel constant.

Nous traçons $i = f(\text{volume de réactif})$ volumétrie
 ou $i = f(\text{quantité d'électricité})$ coulométrie.



Autre exemple :



III - LES COURBES DE TITRAGES LOGARITHMIQUES :

En abscisses, nous portons les quantités de réactif ajoutées, en ordonnées une grandeur reliée linéairement au logarithme d'une concentration ou des concentrations. Ceci correspond à des déterminations de potentiels d'oxydo-réduction, de pH ...

A l'approche du PE, on a une brusque variation de la grandeur que d'on suit. Contrairement au cas précédent, c'est au voisinage du PE, qu'il faut construire la courbe si l'on veut déterminer la fin de la réaction.

Exemples : titrages potentiométriques.

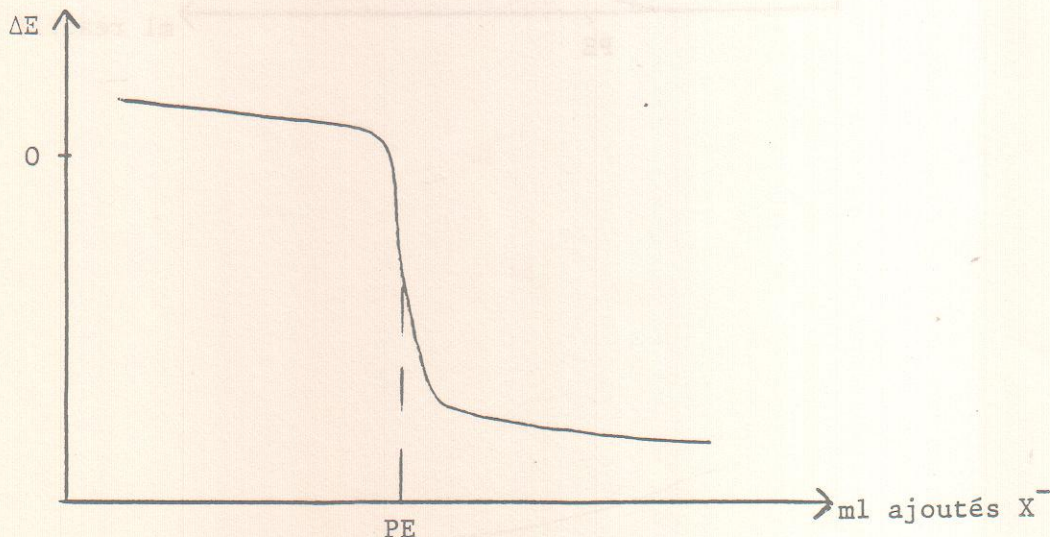
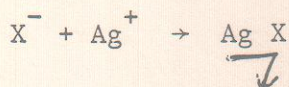
On suit les variations de potentiel en fonction du volume de réactif ajouté (volumétrie) ou de la quantité d'électricité (coulométrie) en maintenant i cst.

Le potentiel est relié par une relation logarithmique aux concentrations (loi de Nernst $E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Red|}$)

Le potentiel varie peu au cours du titrage, puis très brusquement, au voisinage du PE où le logarithme des concentrations varie rapidement.

Le PE est en général au point d'inflexion.

- Dosage des sels d'argent :

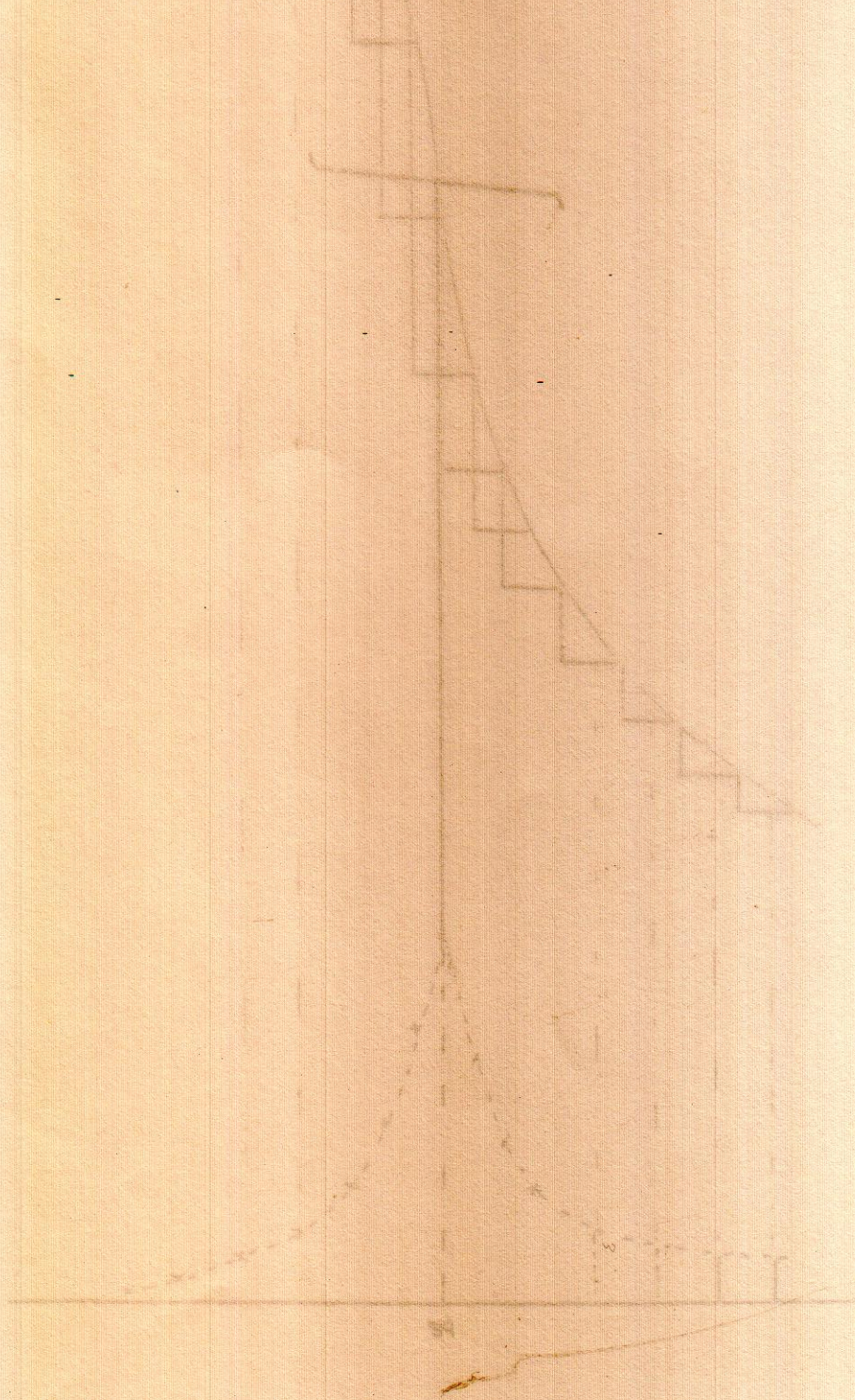


Détermination du PE :

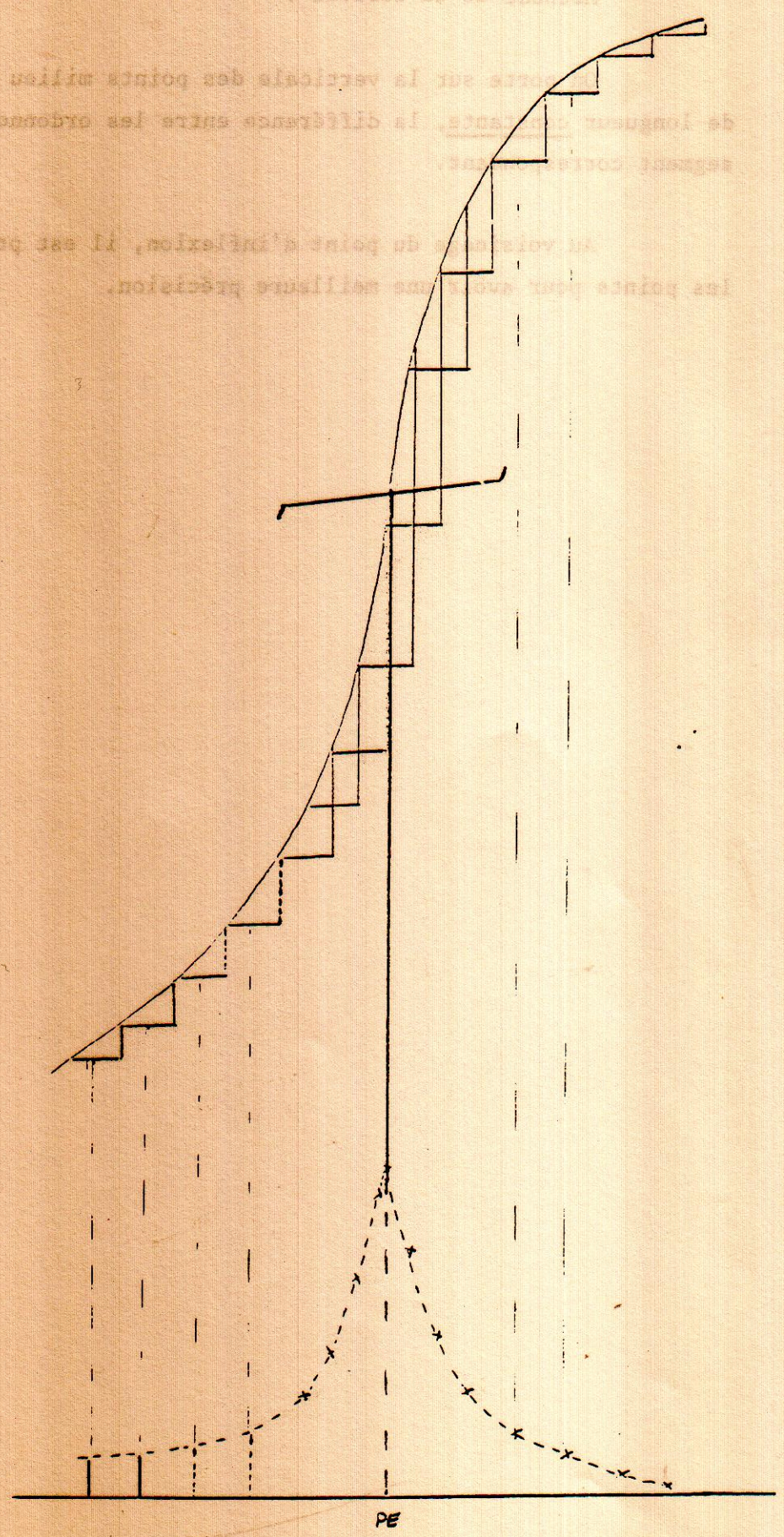
Méthode de la dérivée :

On porte sur la verticale des points milieu de segments d'abscisses de longueur constante, la différence entre les ordonnées des extrémités du segment correspondant.

Au voisinage du point d'inflexion, il est préférable de multiplier les points pour avoir une meilleure précision.



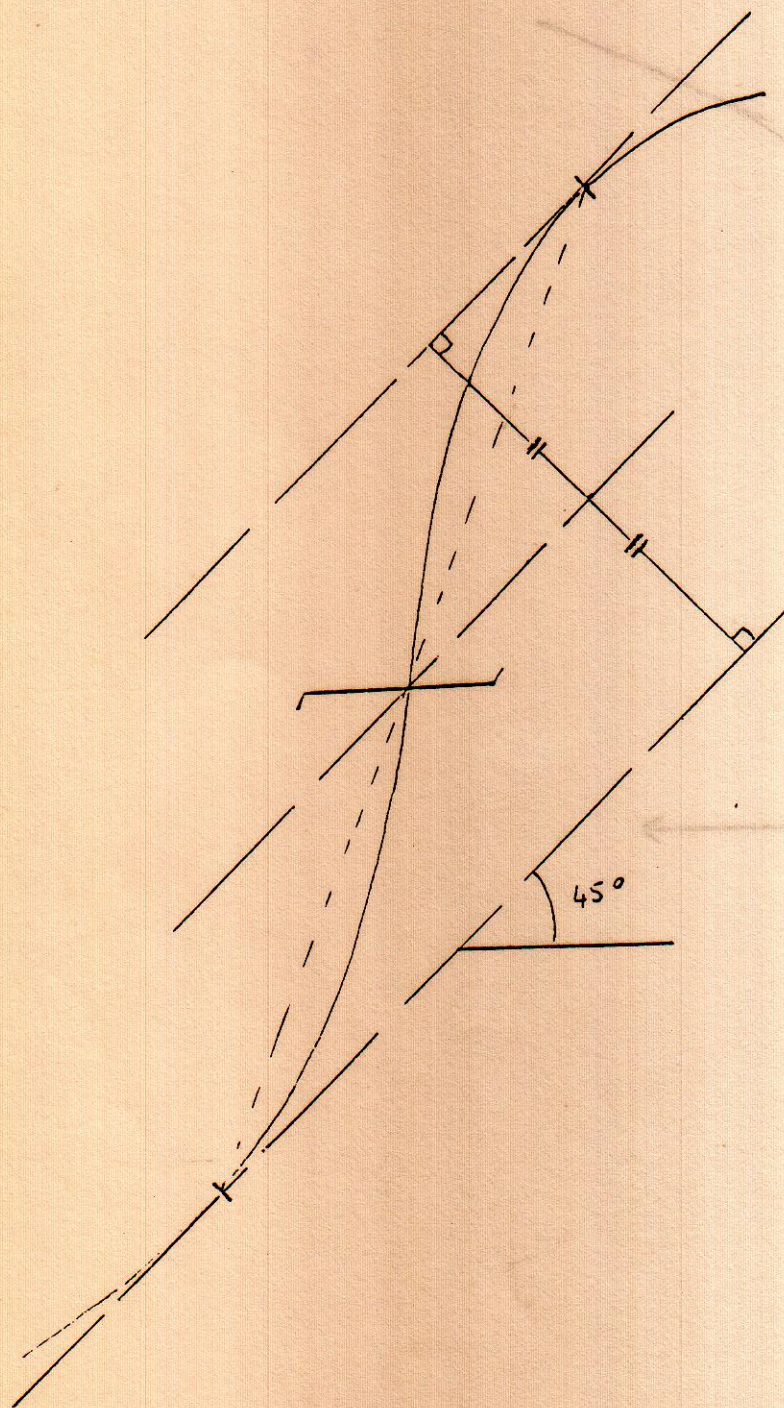
METHODE DE LA DERIVEE



Determination du PE
Méthode de la dérivée
On porte sur la verticale des points milieu de segments d'abscisses
de longueur constante, la différence entre les ordonnées des extrémités du
segment considéré.
Au voisinage du point d'inflexion, il est préférable de multiplier
les points pour avoir une meilleure précision.

METHODE GRAPHIQUE DE LA TANGENTE A 45°

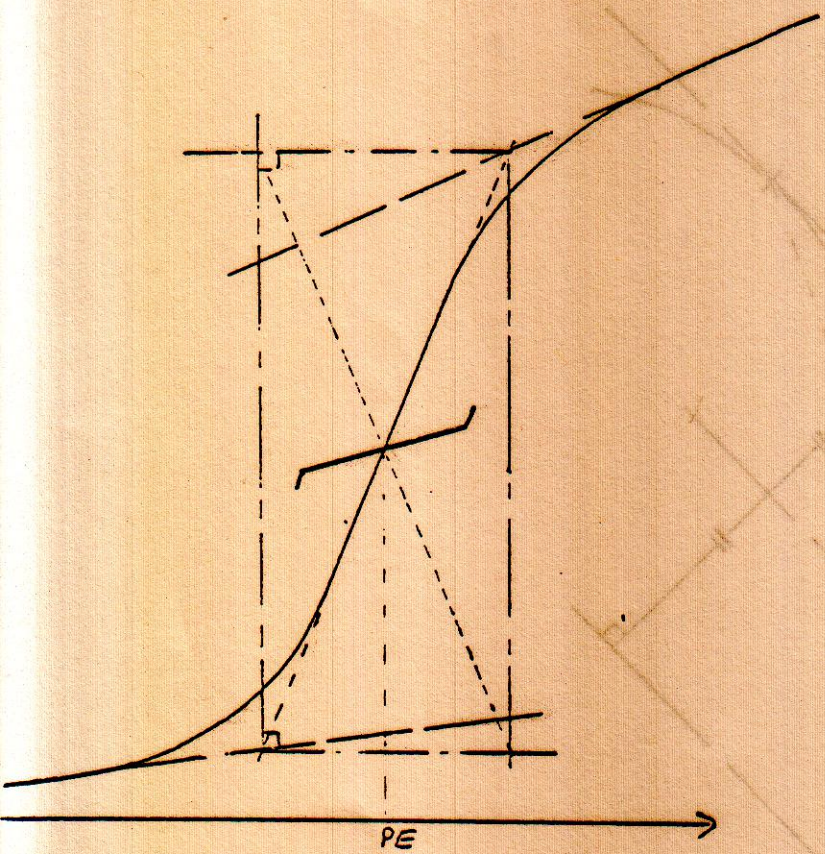
Tracer 2 tangentes à 45° à la courbe et la parallèle équidistante à ces 2 tangentes. Le PE est à l'intersection de cette // et de la courbe.



METHODE GRAPHIQUE DE LA TANGENTE A 45°

METHODE GRAPHIQUE DES PARALLELOGRAMMES

Tracer la tangente à 45° à la courbe en la parallèle horizontale à la distance 3
des tangentes. La PE est la l'intersection de cette V et de la courbe.



ED 1

electrochimie

- I réaction d'oxydoreduction.
- II generalité $i = f(E)$
- III meth. elect. ind. pt. E_q .
- IV meth. microelectrolyse.
- V trace

I Rx redox.

choix entre ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , l'electrode est l'echange des e^- . (fil Pt de sol Fe^{3+}/Fe^{2+}).

Fe^{2+} cede e^- a l'electrode.

Fe^{3+} accepte e^- par electrode.

electrode va atteindre E .

$$E_q = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{oxc}{red}$$

si on applique E' a l'electrode $> E_q \Rightarrow Fe^{3+} \nearrow \rightarrow$ anode
 $< E_q \Rightarrow Fe^{2+} \nearrow \rightarrow$ cathode.

II generalité courbes $i = f(E)$.

2 types d'electrolyses:

- Rx de p'electrolyse : i du μA , conc. de μmol
polarographique $i = f(E)$ o'cte.

potentiometrie $E = f(c)$ o'cte.

amp'rometrie $i = f(c)$ a E o'cte.

Mes ces Rx de p'electrolyse, ne consomment pas de subst. electroactive.

- Rx de macroelectrolyse.

consommation totale de subst. i du mA.

colometrie directe ou indirecte.

3 modes de déplacement au sein des espèces en solution.
migration, convection, diffusion.

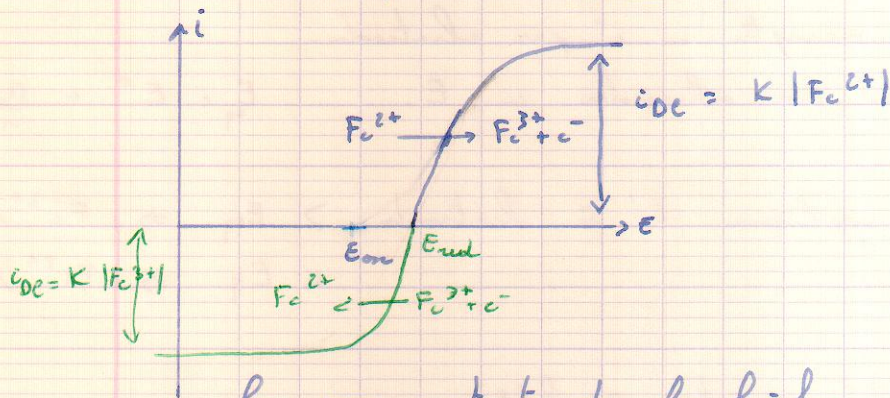
- diffusion: ph qui est responsable apparition du courant de polarisation, ne s'affranchit pas des 2 autres modes.
- migration: cas d'électrolyte indifférent, le courant de migration ph négligeable.
- convection: mécanisme usé \rightarrow si bonne agitation constante de la solution.

reste uniquement ph de diffusion.

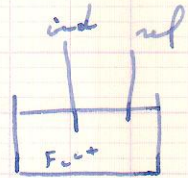
$i = f(E)$, relation Fe^{2+} à anode

si $E \uparrow$, apparition du courant à E^0

$i \uparrow$ jusqu'à i_{de} .



loi de Nernst.



la conc restante de la liqur $c = c_0 - E$.

$E =$ infiniment petit.

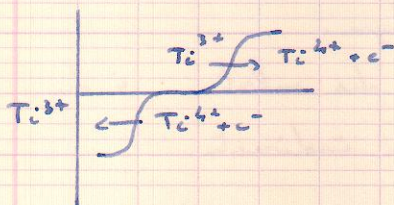
la conc ne varie pas avant et après la rev.

\neq système: rapide, lent.

- rapide: plus haut, valeur de Fe^{2+} .

car $E_{on} = E_{end}$.

- lent: $E_{on} \neq E_{end}$. ex: $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$



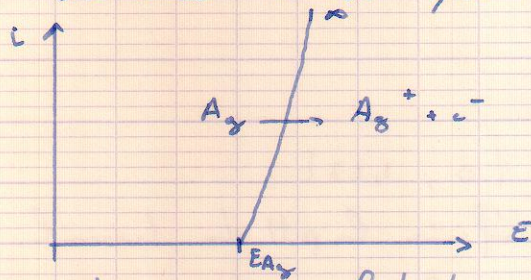
domaine d'electroactivite.

determine par:

• oxydation de electrode:

El inertes: Pt, el attaquer, oxydation
car generalement metal: Ag, Bi, Cu...

domaine limite par an de electrode.



$i_{lim} \propto an electrode.$

pas de gelier: la conc est ∞ .

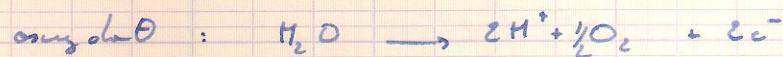
il est possible de travailler au del.

car ion de Ag masque les autres.

• an an red du solvant.

conc solvant ∞ , \rightarrow pas de gelier

fonction du pH pour l'an.



$$E_{an} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log |H^{+}|^2 \quad E_{an} = E^{\circ} - 0,06 \text{ pH.}$$

$$\text{potentiel d'an } E_{an} = 1,23 - 0,06 \text{ pH.}$$



pH	oxydation $\rightarrow E =$	red $\rightarrow E =$
0	1,23	0
5	0,93	-0,30
10	0,63	-0,60

E: potentiel de $\frac{1}{2}$ vague.

III méthodes électrochimiques incl. du γ t. eq.

• $E = f(c)$

$c = \text{cte.}$

potentiométric.

étude Δ de E en fonction du sel subst.

• $i = f(c)$

$E = \text{cte.}$

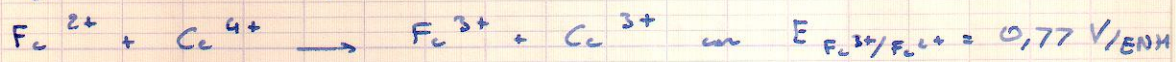
amperométric.

IV microanalyse ou coulométric.

consomme la totalité de la substance électroactive.

V trace courbe $i = f(E)$.

dosage de Fe^{2+} par le Ce^{4+} .



réaction chimique de dosage.

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,70 \text{ V/ENH}$$

— théorie, pas possible.

en E_{on} en $< 1,70$.

de ce cas là, ph. de migration anodique. on n'est pas gêné par l'ox de l'ion.

voir feuille.

$$K_D_{\text{Fe}^{2+}} = K_D_{\text{Fe}^{3+}} = K_D_{\text{Ce}^{3+}} = K_D_{\text{Ce}^{4+}}$$

$$\text{à } t=0, \quad |\text{Fe}^{2+}| = 100 - E_q.$$

analyse i par E.

→ peut recommencer même car pas de consommation
oxygène.

à $t=1$, on a ajouté 20 mEq de Ce^{4+}
Les oxygènes primaires.

80 mEq de Fe^{2+} restant.

20 mEq de Fe^{3+} apparu.

20 mEq de Ce^{3+} "

il y a égalité des moles anodiques et cathodiques.
les courbes sont à ± hauteur car K_0 identiques.

Le Ce^{4+} formé par la polarisation a été négligé.
cette formation est H a fait négligable.

à $t=2$: 100 mEq Fe^{2+} + 50 mEq Ce^{4+}
oxygènes primaires.

50 mEq Fe^{2+} , 50 mEq Fe^{3+} , 50 mEq Ce^{3+}

à $t=3$, pt E_0

100 mEq Fe^{2+} + 100 mEq Ce^{4+}

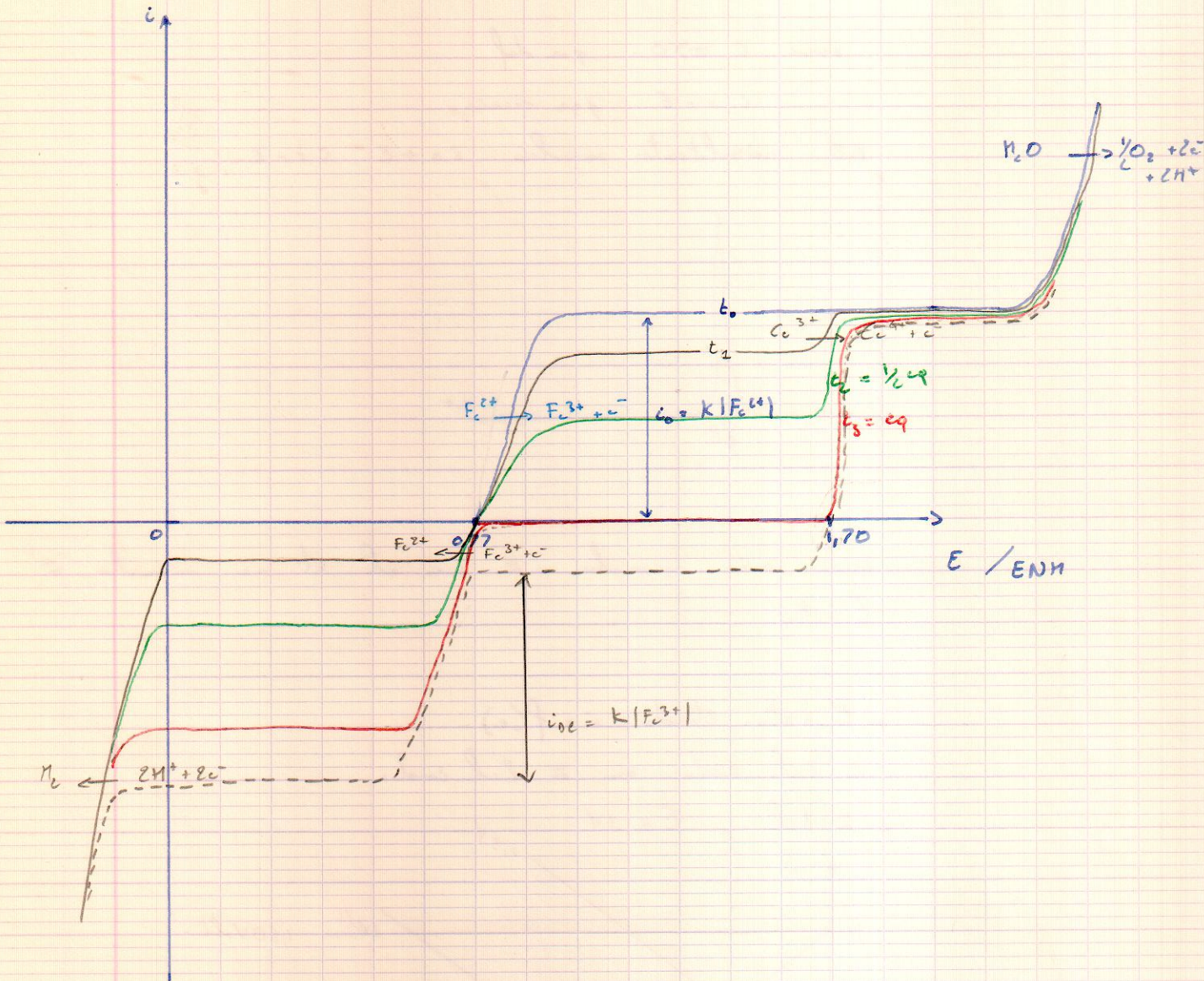
oxygènes primaires.

reste 100 mEq Fe^{3+} 100 mEq Ce^{3+}

à $t=4$, 120 mEq Ce^{4+}

oxygènes primaires :

reste 100 mEq Ce^{3+} , 20 mEq Ce^{4+} , 100 mEq Fe^{3+}



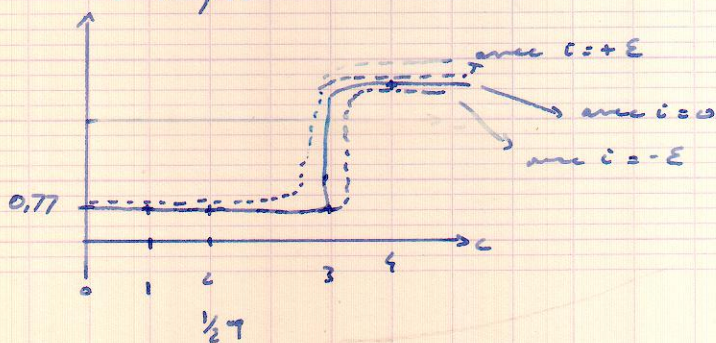
mit a transfer meth indicatru pt Eq.

mit i mit $E = cte.$

- i fixă \Rightarrow potențiometrie

ă la el ind an a E el ind.

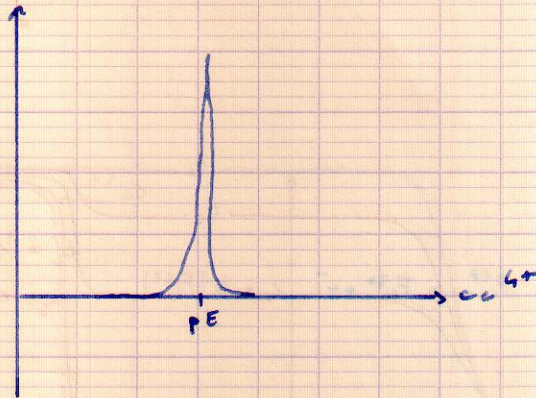
an mit -celif potențial micat la conc, la mlst de la timp.



avec $i \gg 0$. ça déf

$i = -E$ par convention.

ΔE résultante comme $i = +E$ $i = -E$.

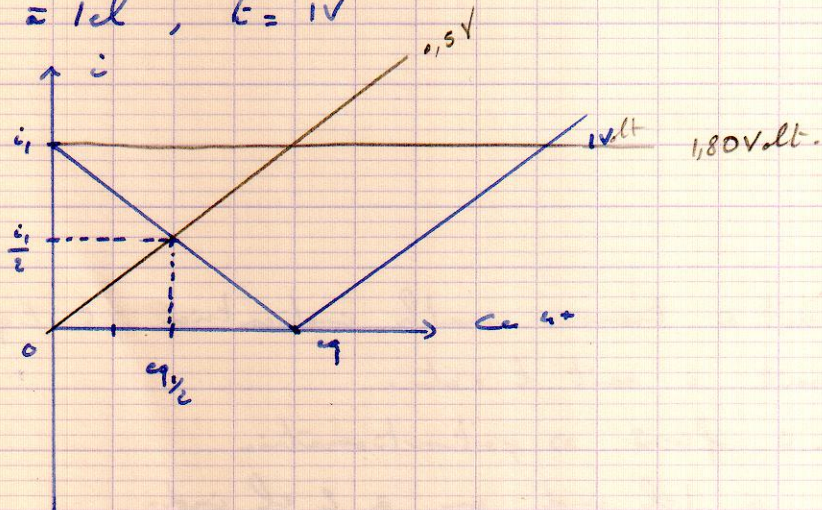


avec $+i$ marche à la et $-i$ marche à l'autre.

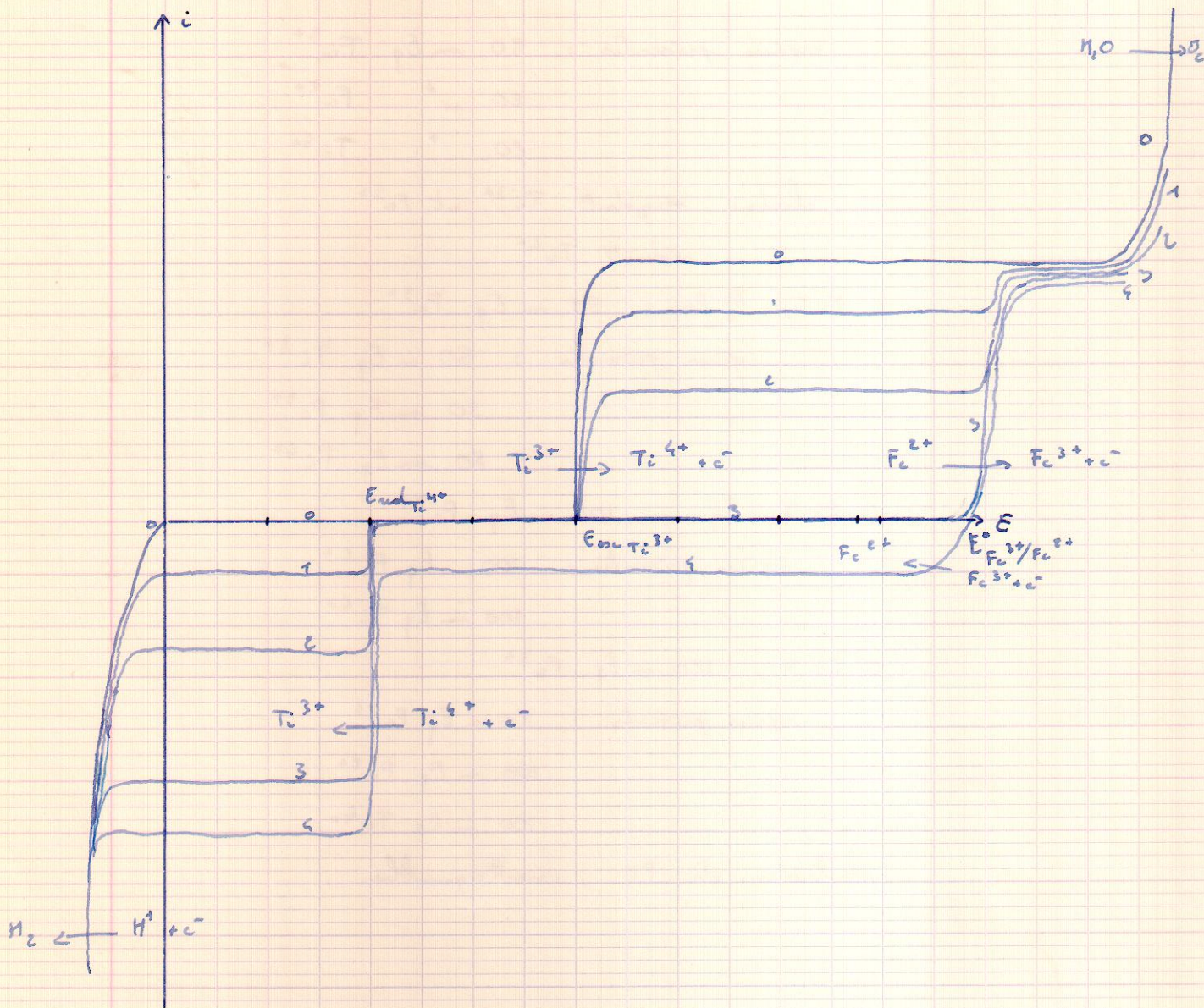
- $E = \text{cte}$. étudie $i = f(c)$.

$\bar{c} = 1 \text{ g/l}$ ind ou $\bar{c} = 2 \text{ g/l}$ ind.

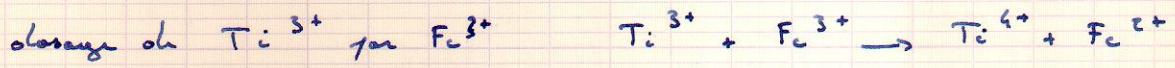
$\bar{c} = 1 \text{ g/l}$, $E = 1V$



approche théorique de déterminer t et E , à quel E on a t on a c en place.



$Ti^{4+} / Ti^{3+} = 0,2$ et $0,4V$ syst lent : $E_{ox} \neq E_{red}$.
 $Fe^{3+} / Fe^{2+} = 0,77V$



$t=0$; espèces présentes 100 mEq de Ti^{3+}
 électrode : anode $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$
 cathode min.

$t=1$; ajout de 20 mEq de Fe^{3+}

espèces présentes : 80 mEq Fe^{3+}
 20 " Fe^{2+}
 20 " Ti^{4+}

electr: oxydation Ti^{3+} et Fe^{2+}
 réduction Ti^{4+}

à $t=2$, $\frac{1}{2} E_q$, 50 mEq Fe^{3+}

espèces présentes : 50 - E_q Ti^{3+}
 50 mEq Fe^{2+}
 50 mEq Ti^{4+}

à $t=3$, E_q , 100 mEq Fe^{3+}

espèces présentes : 100 - E_q Fe^{2+}
 100 mEq Ti^{4+}

à $t=4$, 120 mEq Fe^{3+}

espèces présentes : 20 - E_q Fe^{3+}
 100 mEq Fe^{2+}
 100 mEq Ti^{4+}

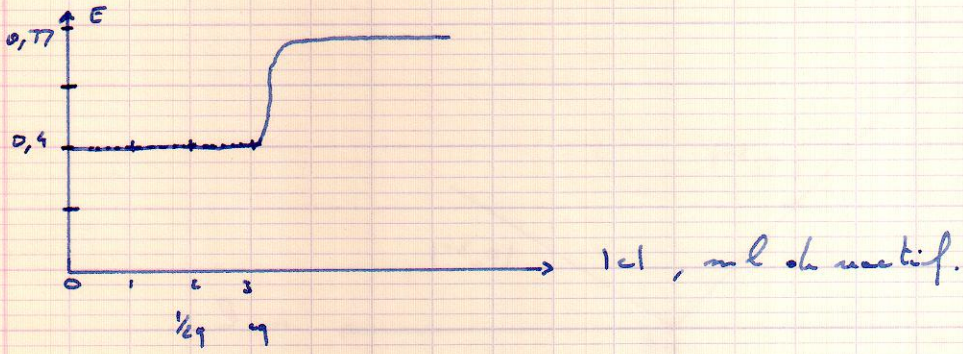
electrode de Pt, inattaquable.

$ED_n = 2$

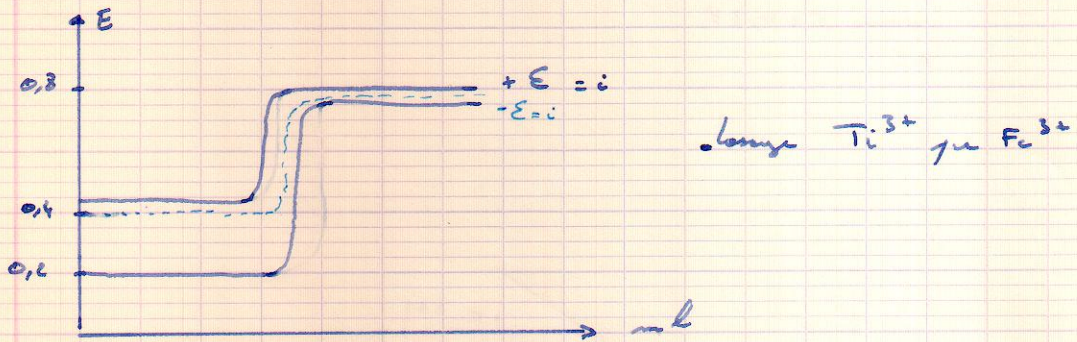
electrochimie

faire potentiométrie $i = ct_e$ $E = f(c)$.

- à 1 cl invol. $i = 0$

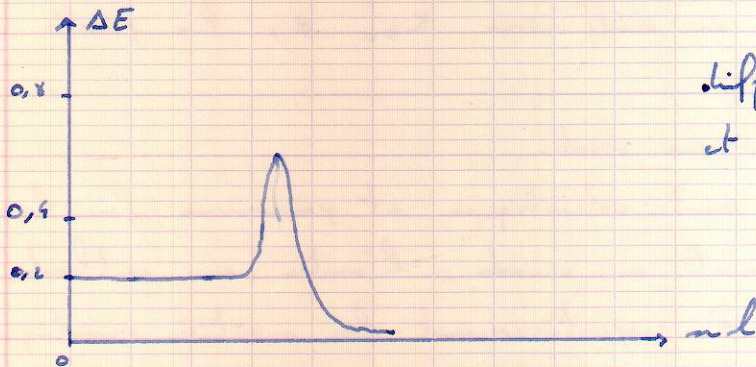


- à 1 cl invol. $i = +E$ $i = -E$.



- à 2 cl invol. $i = +i$ $i = -i$

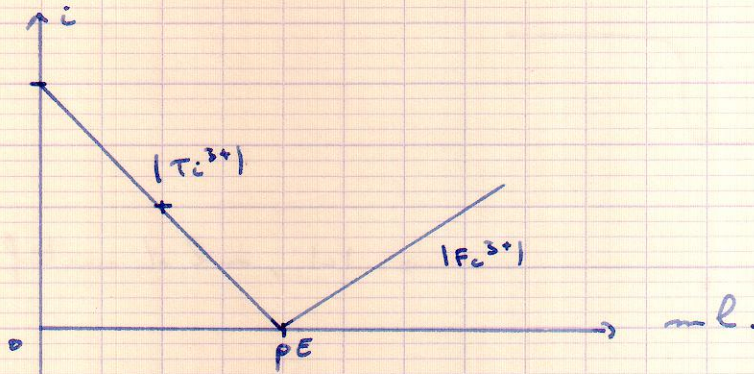
il s'agit de la résultante des courbes $+i$ et $-i$.



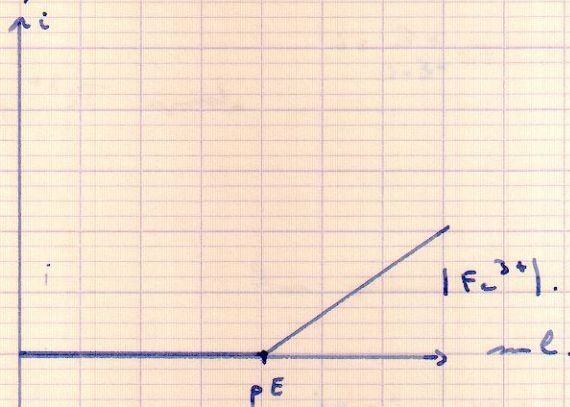
différence courbe 1 cl à $+i$
et l'autre à $-i$

- amperometric $E = \text{cte}$ $i = f(c)$.

à 1 el ind, à laquelle on impose un potentiel.
pour $E = 0,5 \text{ V}$.



pour $i = 0,3 \text{ V}$



des 2 meth peuvent donner PE .

si ctés de diffusion $K_{oc} \neq$, les points sont \neq .

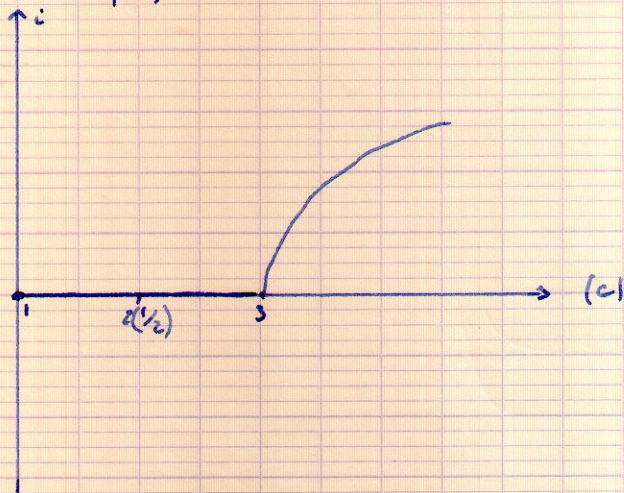
à 2 electrodes ind.

les 2 el sont identiques et gouvernés par le \bar{c} constant,
l'une face θ en anode, l'autre en cathode. à chaque
deux el \hat{c} respectivement la moitié anodique ou cathodique
du faisceau. on impose un ΔE constante entre ces
2 electrodes.

en général, ΔE faible \rightarrow DSEP.

ΔE de 50 à 100 mV.

— chq pt du dosage, ΔE se déplace le long des axes des E.



pour passage de courant, sur \bar{n} i à anode et à cathode.

1: impossible $\rightarrow i=0$.

2: $\frac{1}{2}$ pt eq pas de passage de courant.

3: pE. pas de passage.

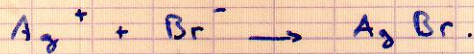
4: passage i , car i_c et i_a . avec $|i_c| = |i_a|$
montée des platineux \Rightarrow pas de droite.

jusqu'au pE \rightarrow pas de courant car syst lent.
dis que syst rapide apparaît $\rightarrow i \uparrow$.

si $\Delta E > 0,2$, lors tjs i , sauf en pE!
pas DESP

méthodes par précipitation.

de Ag^+ par Br^-



électrode tamponnée Ag^- , + 1 cl de ref en sulfate mercureux
($\text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ sat}$).

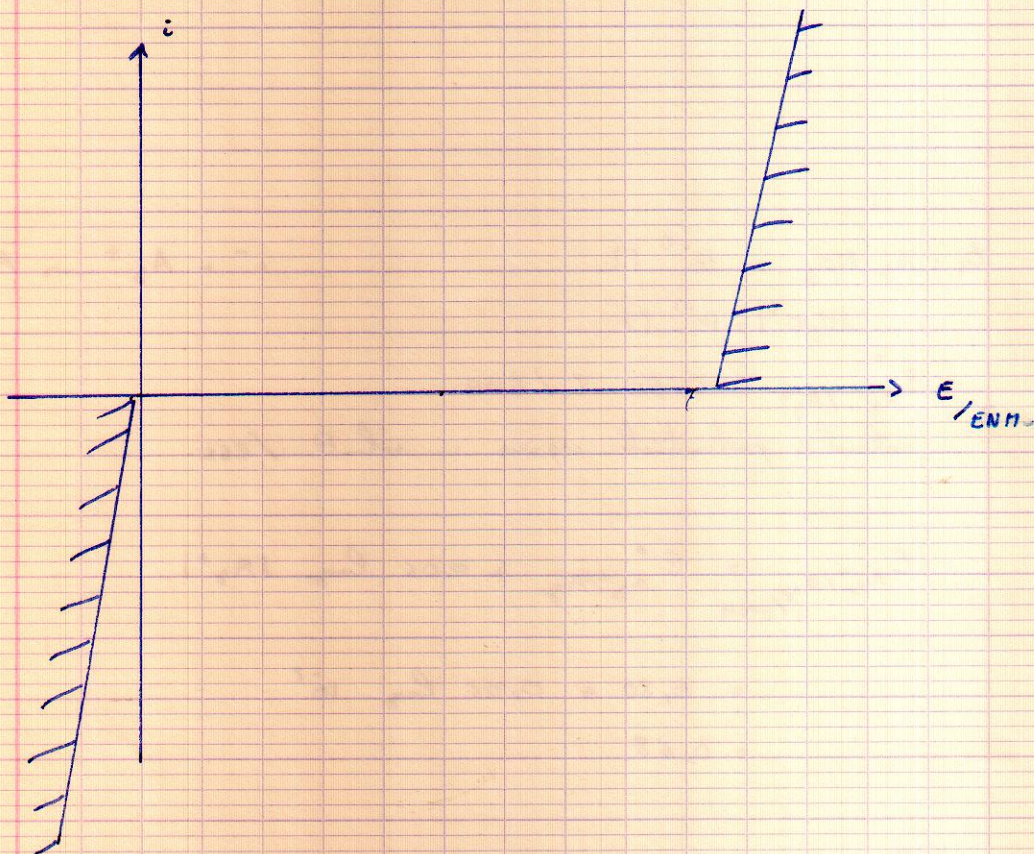
$$E_{\text{SS}} = 0,65 \text{ V/ENH.}$$

trouver les courbes au cours du dosage.

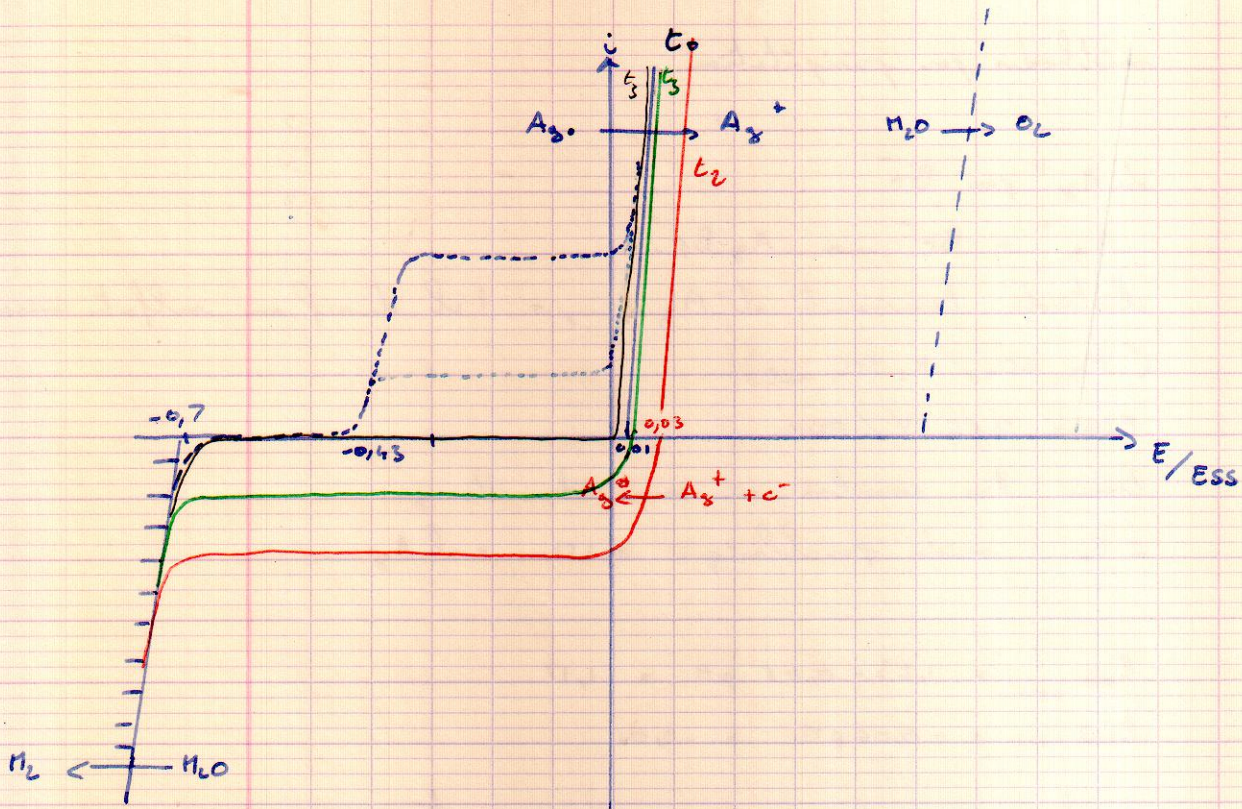
t_0 : acide perchlorique 0,1N. + Ag^+ .

$$E_{\text{ou com}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,17$$

$$E_{\text{ref com}} = -0,06 \text{ pH} = -0,06$$



dosage vers droite.



$$c_1 : A_2 NO_3 : 10^{-2} \text{ M}$$

$$|H_3O^+| = 10^{-1} \text{ M}$$

$$E_{A_2^+/A_2}^{\circ} = +0,80 \text{ V / ENH}$$

calcular potencial oxigen = soln Θ / ESS.

$$E_{A_2^+/A_2} / \text{ENH} = E_{A_2^+/A_2}^{\circ} + 0,06 \log |A_2^+|$$

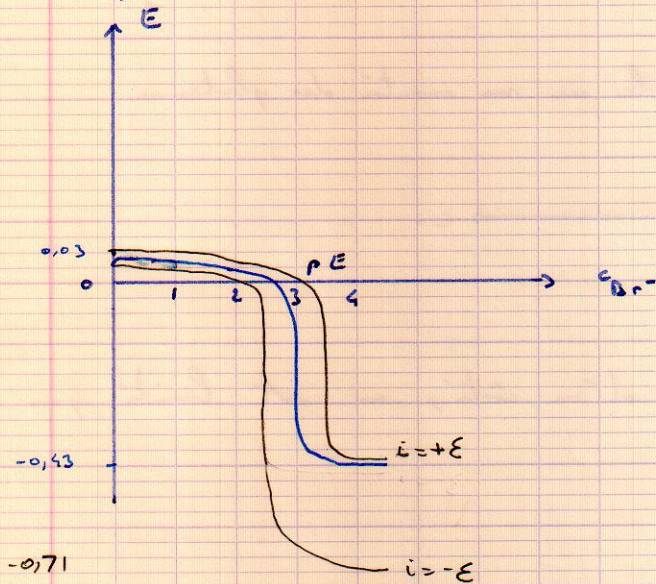
$$= 0,80 + 0,06 \log 10^2$$

$$= 0,68$$

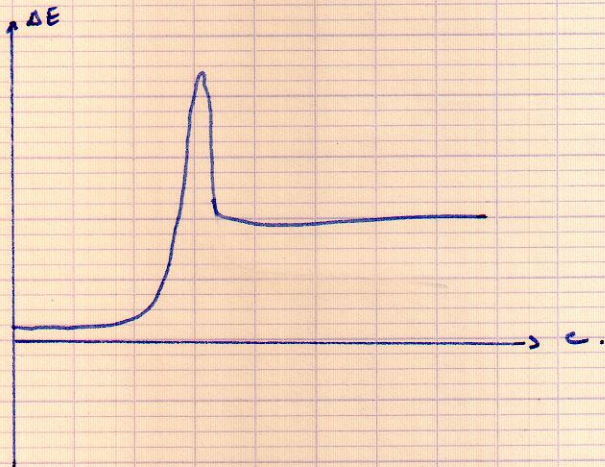
$$E_{A_2^+/A_2} / \text{ESS} = 0,68 - 0,65 = 0,03$$

méthodes de détection.

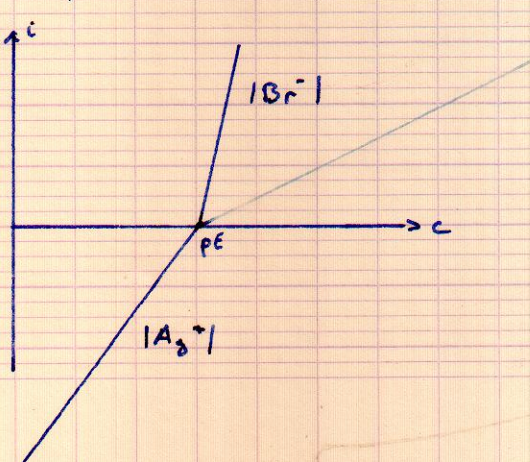
potentiel $i = 0$ $E = f(c)$ $c = 10^{-1}$.



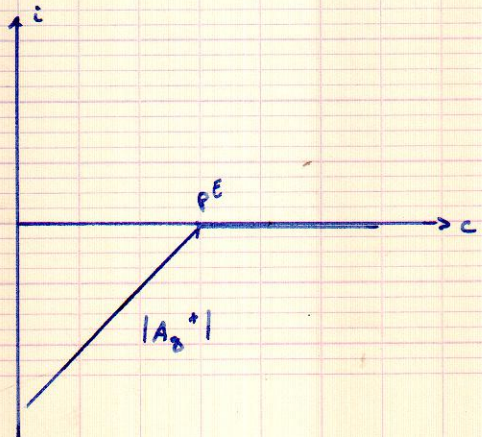
$i = 0$ ind. similitude des 2 courbes.



origine 1^{er} ind $E = -0,2V$

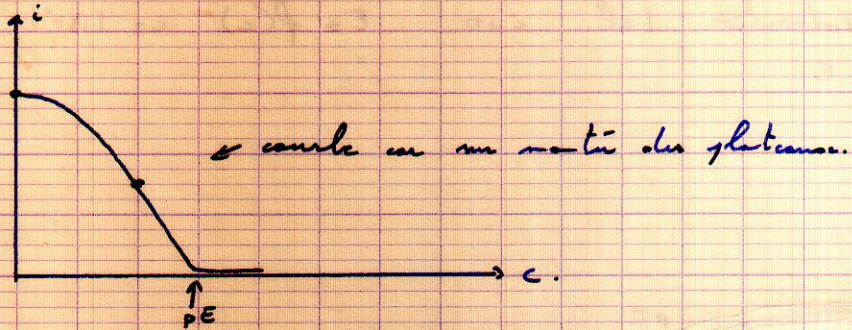


$E = -0,6V$



≈ 2 el ind.

$\Delta E: 50 \rightarrow 100$ mV.

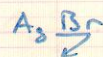


qd i infinis et c c ∞ , on est limite par l'oxyg ∞ .

$$t_2: \text{ -- rajon li } |\text{Br}^-| = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

$$\text{ -- rajon: } \text{Ag}^+ : 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{AgNO}_3| = 10^{-2} \text{ M}$$



$$K_s \text{ AgBr} = 10^{-12}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}/\text{ENH} = 0,80 + 0,06 \log |\text{Ag}^+|$$

$$= 0,80 + 0,06 \log 5 \cdot 10^{-3}$$

$$= 0,66 \text{ V/ENH}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}/\text{ESS} = 0,01 \text{ V/ESS}$$

$$t_3: |\text{Br}^-| = 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{AgNO}_3| = 10^{-2} \text{ M}$$

-- rajon rajon to Ag_2O , Ag_2Br

-- rajon rajon to

-- rajon rajon to

$$K_s = |\text{Ag}^+| |\text{Br}^-|$$

$$pE \Rightarrow |\text{Ag}^+| = |\text{Br}^-|$$

$$\sqrt{K_s} = |\text{Ag}^+|$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}/\text{ENH} = 0,80 + 0,06 \log |\text{Ag}^+|$$

$$= 0,80 + 0,06 \log K_s$$

$$= 0,80 + 0,06 \log \sqrt{10^{-12}}$$

$$= 0,44$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}/\text{ESS} = -0,21 \text{ V.}$$

$$t_4: |\text{Br}^-| = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

-- rajon rajon to : Ag_2Br , Ag_2O , $|\text{Br}^-| = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, ~~Ag^+~~

$$E_{\text{ENH}} = E_{\text{Ag}^+}^\circ + 0,06 \log |\text{Ag}^+|$$

$$= E_{\text{Ag}^+}^\circ + 0,06 \log \frac{K_s}{|\text{Br}^-|}$$

$$= 0,22$$

$$E_{\text{ESS}} = -0,43$$

-- rajon rajon to Br^- rajon rajon to

-- rajon rajon to R_x --



-- rajon rajon to R_x -- $|\text{Br}^-|$

plateau limite de diffusion.

Br^- pour Ag^+

$t_0 : |\text{Br}^-| = 10^{-2} \text{ M}$

espèces présentes : Br^- Ag^0 H_2O

aucun Ag^+ et Ag^0 est présent Br^-

$t_1 : |\text{Br}^-| = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, ajout par $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de Ag^+

espèces présentes Br^- Ag^0 H_2O

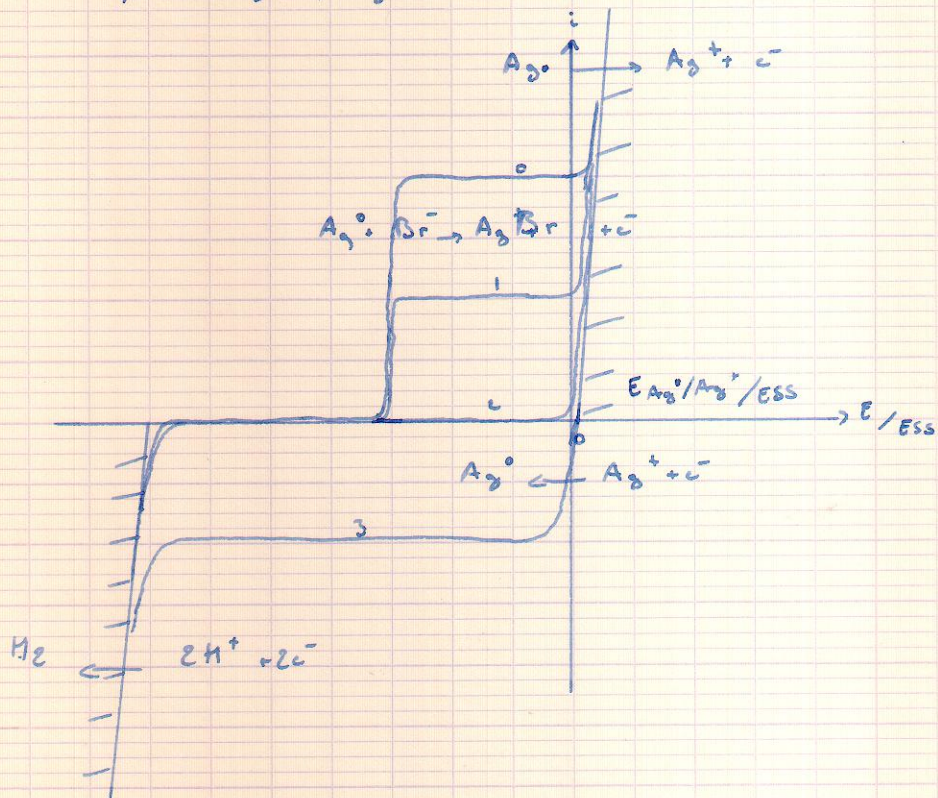
aucun Ag^+ est présent Br^-

$t_2 : |\text{Br}^-| = 0 \text{ M}$ ajout de 10^{-2} M de Ag^+

espèces Ag^0

$t_3 : |\text{Ag}^+| = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

espèces Ag^0 , Ag^+



$t=0 \quad E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} / \text{Ess}$

$t=3 \quad E = \quad + \frac{0,06}{1} \log |\text{Ag}^+|$

$E = 0,15 + 0,06 \log 0,5 \cdot 10^{-2} = 0,012 \text{ V}$

ED n 3

dosage de Hg^{2+} par Y^{4-}

effectué en milieu NH_3 tamponné $[NH_3, OH] = 10^{-1} M$.

on travaille avec un électrode sat + et une gte de Hg .
potentiel fixe, en sol int. KCl saturé, $[Cl^-] = cte$, le
potentiel est constant.

on connaît les Rx chimiques + Rx électrochimiques.

- Rx chimiques.

• Hg^{2+} en milieu ammoniacal donne anion mercurique.



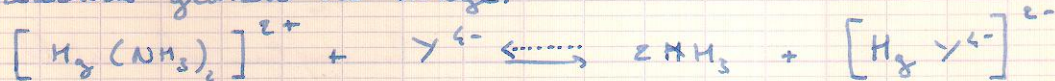
$$K_1 = \frac{[Hg(NH_3)_2]^{2+}}{[Hg^{2+}] [NH_3]^2}$$



$$K_2 = \frac{[HgY]^{2-}}{[Hg^{2+}] [Y^{4-}]}$$

$$K_2 \gg K_1$$

• réaction globale de dosage.

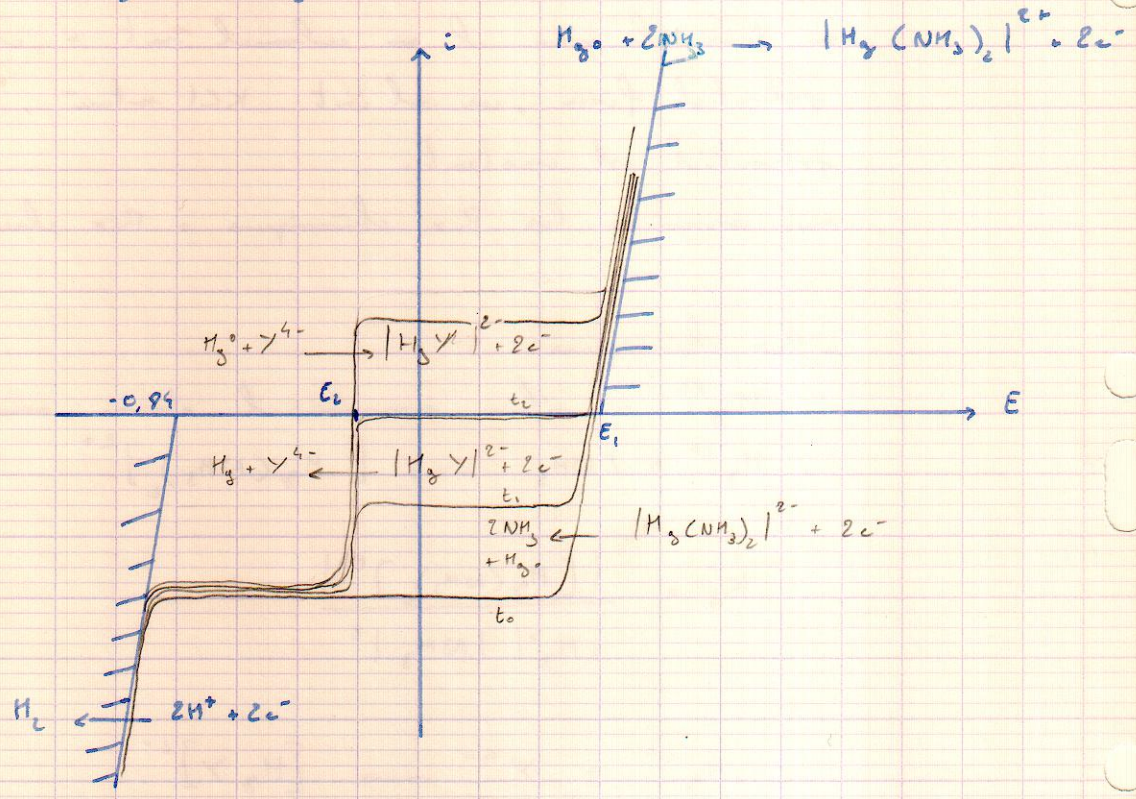


- Rx électrochimiques.

• domaine électroactivité de milieu ammoniacal.

$$\begin{aligned} \text{avec } E_{red} &= -0,06 pH \approx -0,6 \cdot \frac{V}{ENH} pH \text{ vers } 10. \\ &= -0,84 V / ECS \end{aligned}$$

en milieu cathodique: limité par H_2O . on du l'él
 à g l'él de H_2 .



en dipart: $H_2(NH_3)_2 + 2e^- \rightarrow H_2O + 2NH_3$
 limité (cathode). E_1

avant E_1 : $HY + 2e^- \rightarrow H_2O + Y^{4-}$
 $E_2 \ll E_1$

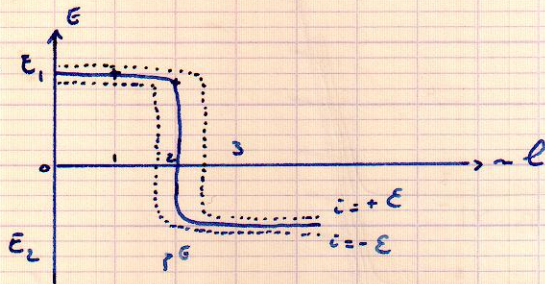
car le complex plus stable, son potentiel plus négatif que cette Rx en parr.

après E_1 : $Y^{4-} + H_2O \rightarrow HY + 2e^-$
 on un potentiel E_2 .

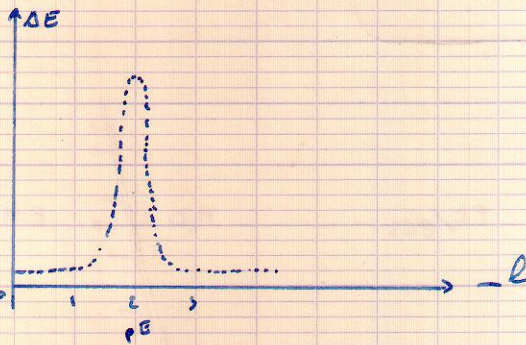
$$|H_2^{2+}| = 10^{-3} \text{ M.}$$

potentiométric

- 1 el: $i = 0$

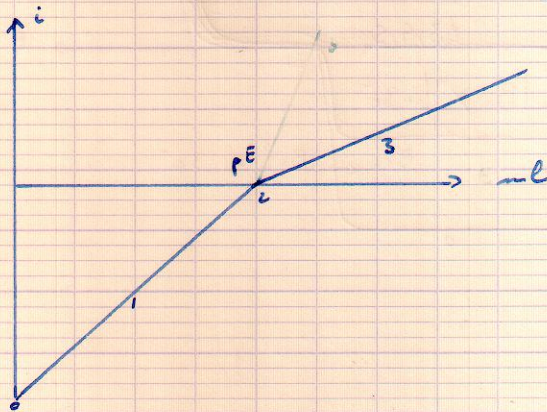


- 2 el: $i = +i$ de cathode
 $i = -i$ de anode.

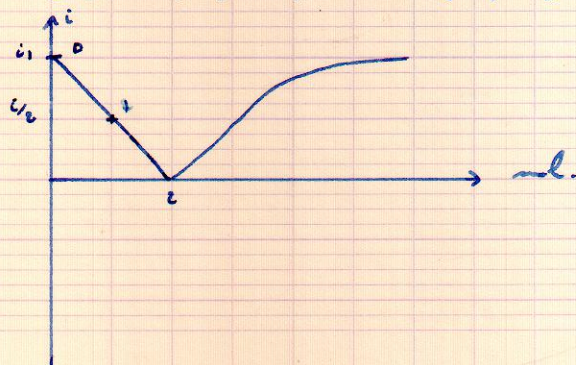


amperométric.

- 1 el. avec $E_3 \in]E_2; E_1[$

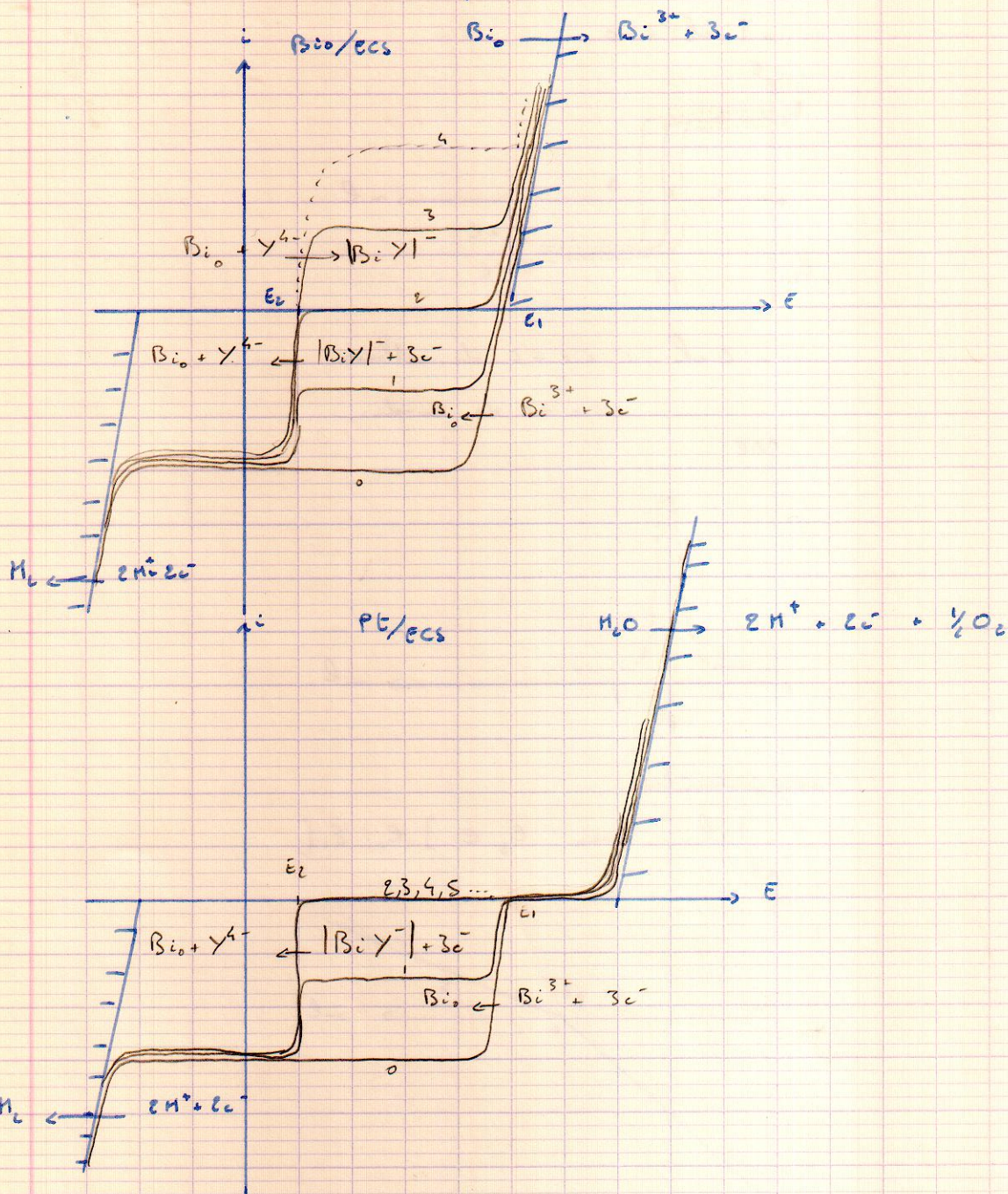


- 2 el. DESP. $\Delta E < E_1 - E_2$



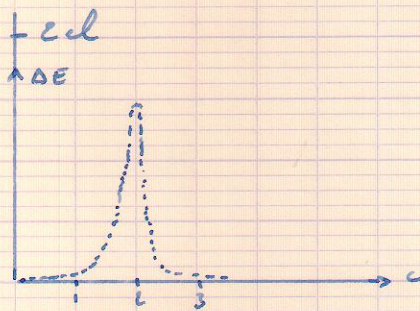
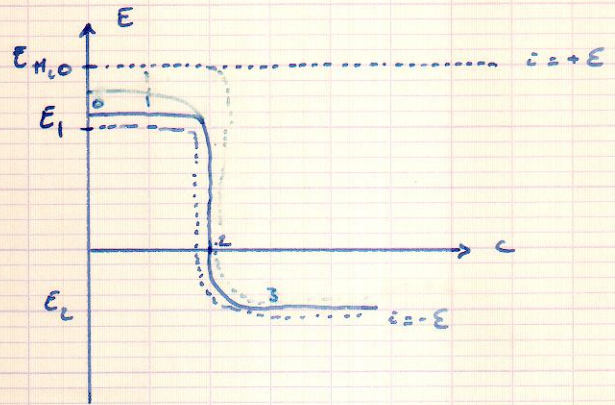
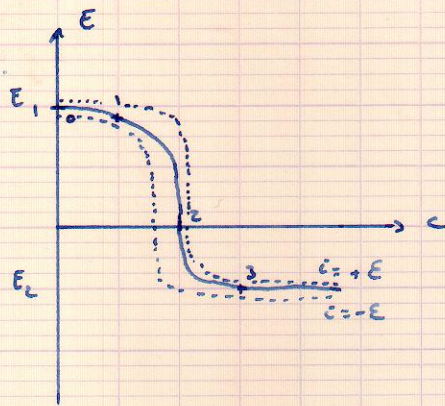
ohait: limite par polarisation
 cathode: pas de limitation
 si $\Delta E > E_1 - E_2$ pas de
 distribution pE, $i = i_0$.

dosage du Bismuth par EDTA. $\text{Bi}^{3+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow [\text{BiY}]^{-}$



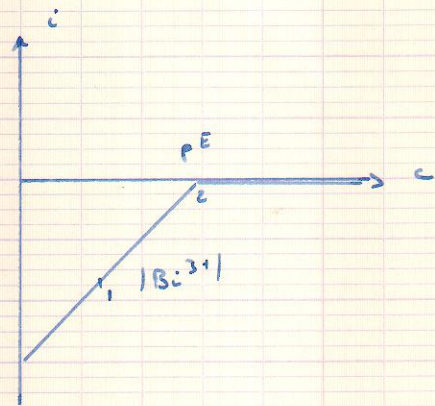
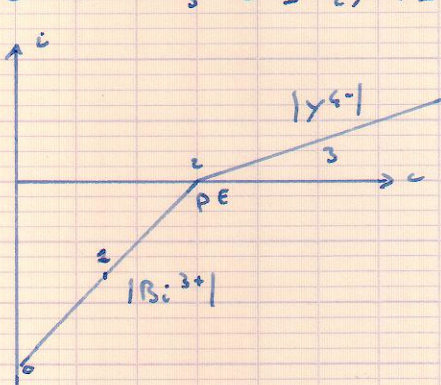
spontaneous

- 1d, $i=0$

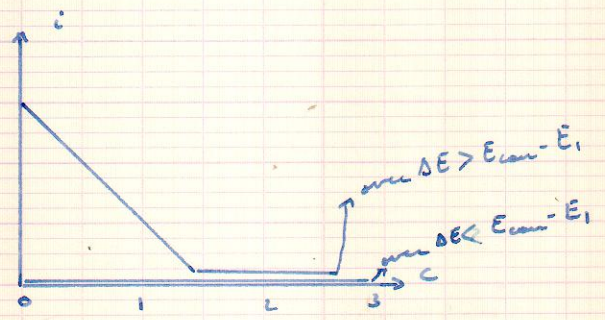
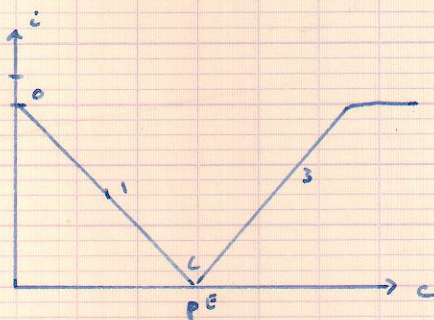


amplified

- 1d $E_3 \in]E_2; E_1[$



- 2d OESP $\Delta E < E_1 - E_2$



ED n°4

présentation TP.

4TP courant.

→ pH mètre avec prépara⁰ solution soude $\approx 0,5N$.

que l'on titre avec \sim HCl exact.

HCl? que l'on titre avec soude.

soude de la burette

HCl \approx exact de volume.

faire bon rinçage.

même pE par potentiométrie = pH mètre.

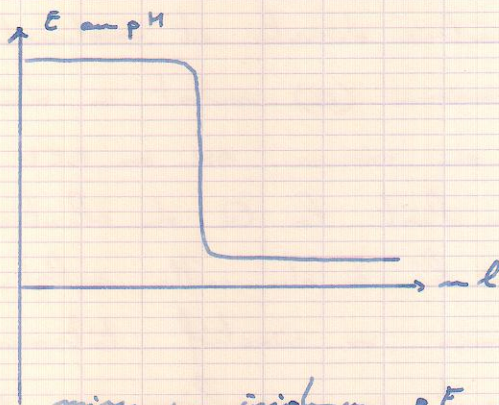
pH mètre muni de 2 el, 1 de ref en calomel saturé.

1 ind de verre. (même potentiel jonction entre sol pH et tangen interne à intérieure du verre.

+ étalonage pH mètre.

utilise⁰ tangen à pH=7.

+ même:



min \sim incidence pE avec meth dessin. voir fin polyg ED.

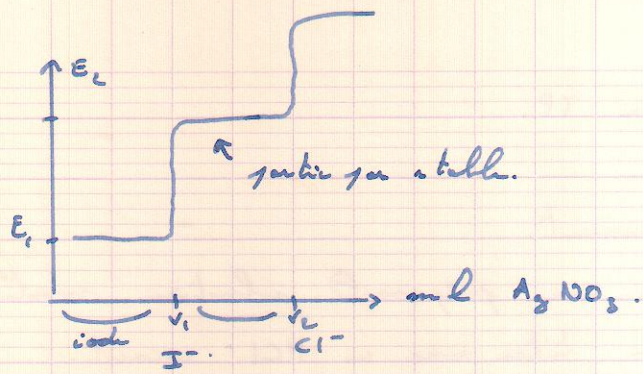
+ même simple.

même pouvoir tangen.

→ potentiométrie, même I^- , Cl^- par $AgNO_3$.

même appareillage.

electrodes sont les \approx : 1 el en ECS + 1 el de $-Ag$.



mélange $I^- Cl^-$ → précipitation successive des 2 types ions.

$$P_s AgI = 10^{-16} \rightarrow \text{précipité } 1^{\text{er}}$$

$$P_s AgCl = 10^{-12} \rightarrow \text{précipité } 2^{\text{e}}$$

$$V_2 - V_1 \Rightarrow Cl^-$$

$$V_1 - 0 \Rightarrow I^-$$

→ dosage INH par bromo coulométrique.

INH antituberculeux.

il s'agit de la macroélectrolyse. consommation totale de l'énergie électrochimique.

2 types: coulométrique directe et indirecte.

directe: déterminer (c) subst → déterminer le nb de e^- échangés au cours de l'oxydation ou réduction totale subst.

On mesure en fait la Q de l'électricité nécessaire pour électrolyser l'ensemble de cette subst.

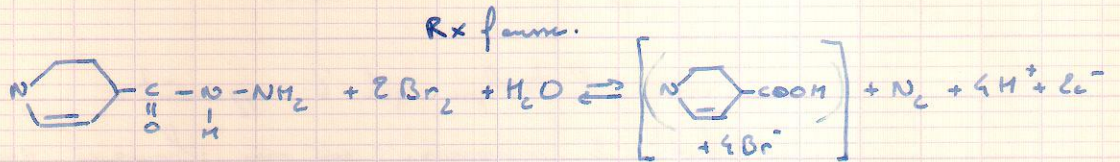
indirecte: former un réactif titrant par électrolyse et ce réactif titrant se combine au fur et à mesure formant la subst à doser.

Appliquer loi de Faraday.

la Q d'électricité mesurée pour électrolyser une Eq gramme de subst est de 36500 Coulombs soit 1 faraday.

$$Q = it. \quad i \text{ en A} \quad t \text{ en s}$$

on ne fait coulométrie indirecte, permet fabriquer le réactif titrant: Br_2 .
but dans INM



- coulométrie indirecte: forme Br_2
- détection pE par ampérométrie = cell.
- 2 circuits Π et p électrolyse

macro: génératrice 100V + résistances. ampérométrie en série.
1el de Pt grande surface. + 1el de ref simple qui baigne dans sol HCl.

préparer électrolyte support de KBr. en milieu acide concentré.

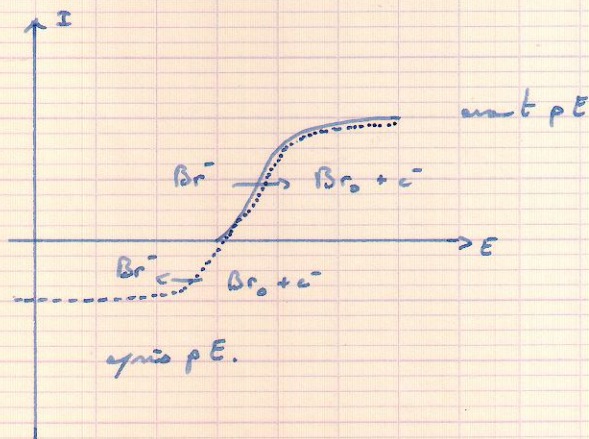
électrolyse totale $\rightarrow \text{Br}_2$.

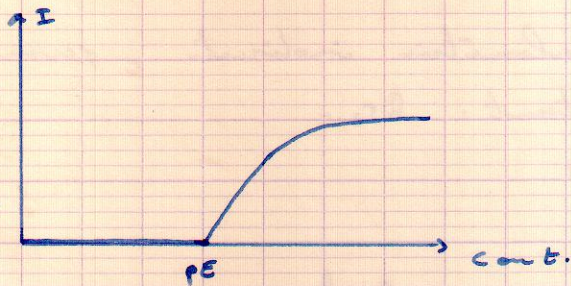
micro: détection pE. génératrice PRA Del.

p ampérométrie. $\rightarrow I = f(c)$. Cell de Pt.

faire attention avec el de Pt.

agitation continue, no agité.





sur un électrolyseur qui apparaît.

ce fait est normal. on ne change pas électrolyte
support car c'est BF⁻;

→ TP sur domaine.

calcul E/ECS et E/ENH .

$$E/ECS = 0,240 \text{ V/ENH.}$$

déterminer E_{ox} et E_{red} de H_2O .

$$E = -0,06 \text{ pM.}$$

$E = 1,23 - 0,06 \text{ pM.}$ domaine qui supporte ENH
domaine électroactivité de CO_2 stockage.

les électrode appropriable?
intégrer comme $i = f(E)$.

FACULTE DE PHARMACIE DE LYON

**TRAVAUX PRATIQUES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE**

2ème ANNEE

M. ACCOMINOTTI - F. COMET - J.F. SABOT

DEPARTEMENT DE CHIMIE ANALYTIQUE, GENERALE ET MINERALE

1992 - 1993

EXPLOITATIONS DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL POUR LE DOSAGE

I - PRINCIPE DE LA MANIPULATION :

- Pourquoi les courbes $I = f(E)$ permettent-elles de comprendre les dosages en électrochimie ?
- Quelles sont les méthodes électrochimiques utilisables ?
- Décrivez les constituants d'une électrode calomel-KCl saturé ?
- Quels types de dosages existent-ils ?
- Quel est le votre ? Expliquez le principe.
- Donnez les réactions chimiques.
- Donnez les réactions électrochimiques.

II - TRACÉS DES COURBES $I = f(E)$

Modifier les coordonnées des courbes $I = f(E)$ lorsque les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé.
Placer sur les courbes les couples électrochimiques actifs.

- La précision de la verrerie est donnée dans les tables de caractéristiques de la verrerie
- Les droites de dosage doivent être tracées selon la méthode de régression linéaire.

EXPLOITATION DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

I - PRINCIPE :

- Etude d'un faisceau de courbes intensité-potentiel correspondant à un dosage (dossier T.P.)
- Tracer les courbes ampérométriques et potentiométriques à partir de ce faisceau.
- Déterminer la concentration de l'inconnu.

II - RECOMMANDATIONS IMPORTANTES :

- Toutes les courbes doivent être tracées sur papier millimétré.
- Les valeurs des courants et tensions sont données avec le dossier en salle de T.P.
- Ne rien écrire sur les feuilles du dossier.
- Pour chaque dosage, la réponse doit être donnée en mole par litre et en grammes par litre, avec les calculs d'erreurs correspondants.
- Les calculs d'erreurs doivent être effectués selon les méthodes utilisées en chimie analytique 2^{ème} Année.
- La précision des balances est de 1/10 de milligramme

III - DOSAGES :

Tracer les courbes de dosage suivantes et expliquez la méthode pour chaque cas.

- a) Potentiométrie à intensité nulle à une électrode indicatrice.
- b) Potentiométrie à intensité imposée à deux électrodes indicatrices
 $i = + 0,25 \mu\text{A}$.
- c) Ampérométrie à une électrode indicatrice pour les potentiels imposés donnés dans le dossier.
- d) Ampérométrie à deux électrodes indicatrices
 - 1) Cas où on impose ΔE important (quelques centaines de mV)
 Est-ce possible ?
 Pourquoi ?
 - 2) Cas où on impose un faible ΔE (quelques dizaines de mV)

Conclusion

Quelle méthode utiliseriez-vous ?

IV - RECOMMANDATIONS IMPORTANTES :

- Toutes les courbes doivent-êtré tracées sur papier millimétré.
- Les valeurs des courants et tensions sont données avec le dossier en salle de TP.
- Ne rien écrire sur les feuilles du dossier.
- Pour chaque dosage, la réponse doit être donnée en mole par litre et en grammes par litre, avec les calculs d'erreurs correspondants.
- Les calculs d'erreurs doivent être effectués selon les méthodes utilisées en chimie analytique 2ème Année.
- La précision des balances est le 1/10 de milligramme
- La précision de la verrerie est donnée dans les tables de caractéristiques de la verrerie
- Les droites de dosage doivent être tracées selon la méthode de régression linéaire.

PH METRIE

DOSAGE D'UN ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE

I - MATÉRIEL :

- Balance Mettler
- Voltmètre pHmètre
- Agitateur magnétique
- Electrodes - verre
 - de référence au calomel KCl saturée (ECS)
- Burette
- Béchers de 100 ml
- Pipettes double traits de 5 ml et de 10 ml
- Fiole jaugée de 100 ml

II - RÉACTIFS :

- Solution titrée d'acide chlorhydrique 0,05 N
- Na(OH) pastilles

III - MANIPULATION :

- 1°) Préparation d'une solution 0,05 N de soude
- 2°) Détermination du titre exact de la solution de soude préparée
- 3°) Dosage de la solution inconnue d'acide chlorhydrique

- IV - RÉSULTATS DU DOSAGE :
- en normalité
 - en molarité
 - en g/l

V - CALCUL D'ERREUR

N.B. :

- A la fin des travaux pratiques, la verrerie doit être rincée à l'eau distillée.
- Il sera tenu compte de l'état de la pailleasse.

SOLUTION TAMPON

PROTOCOLE OPERATOIRE:

A). Dans un bécher de 100 ml, introduire 50 ml de la solution tampon ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$, $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de chaque composé, $\text{pK}_a = 4,75$). Mesurer le pH de cette solution.

Par étapes successives, ajouter à cette solution:

-1 ml d' HCl ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$). Agiter. Mesurer le pH.

-3 ml d' HCl ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$). Agiter. Mesurer le pH.

-5 ml d' HCl ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$). Agiter. Mesurer le pH.

Avec ces résultats, remplir la colonne A du tableau.

B). Réaliser la même manipulation que celle décrite dans le paragraphe A, mais dans ce cas, la solution ajoutée sera une solution de NaOH ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$).

Avec ces résultats, remplir la colonne B du tableau.

C). Dans un bécher de 100 ml, introduire 50 ml d'eau permutée. Mesurer le pH. Puis par étapes successives, ajouter:

-1 ml d' HCl ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$). Agiter. Mesurer le pH.

-3 ml d' HCl ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$). Agiter. Mesurer le pH.

-5 ml d' HCl ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$). Agiter. Mesurer le pH.

Avec ces résultats, remplir la colonne C du tableau.

D). Effectuer la même manipulation que celle décrite dans le paragraphe C, mais dans ce cas, la solution ajoutée sera une solution de NaOH ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$).

Avec ces résultats, remplir la colonne D du tableau.

	Solution A	Solution B	Solution C	Solution D
pH initial	4,30	4,41	4,73	4,73
pH 1 ml	4,24	4,44	8,12	11,53
pH 3 ml	3,98	4,61	1,68	11,74
pH 5 ml	3,55	4,77	1,47	11,80

Sur le graphique du compte rendu, vous représenterez les variations du pH pour les quatre solutions, à l'état initial et lors de l'addition d' HCl et de NaOH.

P O T E N T I O M E T R I E

Dosage des iodures et des chlorures par AgNO_3
Détermination des points équivalents par potentiométrie.

I - MATERIEL

- Millivoltmètre
- Electrode - de référence au calomel KCl saturée (ECS)
 - d'Argent (Ago)
- Agitateur magnétique
- Burette
- Bécher de 100 ml
- Allonge
- Pipette double trait de 5 et 10 ml.

II - REACTIF

- KNO_3 0,5 M
- AgNO_3 0,05 M

III - MANIPULATION

Dosage des solutions inconnues d'iodure et de chlorure
Tracer de la courbe $E = f(\text{ml AgNO}_3)$.

IV - RESULTATS DU DOSAGE

En molarité
En g/l d'iodure et de chlorure

V - CALCUL D'ERREUR

DOSAGE DE L'ISONIAZIDE

PAR 2 MÉTHODES

- BROMOCOULOMETRIE

- TITRIMETRIE

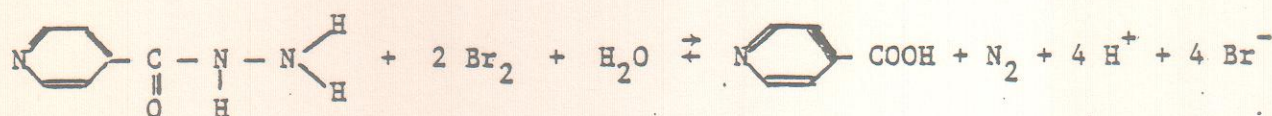
I - BROMOCOULOMETRIE

MANIPULATION

Dosage de l'isoniazide par bromocoulométrie.

PRINCIPE

L'isoniazide est dosé par oxydation à l'aide de brome selon la réaction



Le brome est obtenu par coulométrie à intensité constante selon la réaction électrochimique :



Le point équivalent est détecté par ampérométrie à deux électrodes indicatrices (même principe de mise en évidence du point équivalent que dans le dosage des sulfites).

MATERIEL

Alimentation stabilisée 100 V

Unité ampérométrique type PRG-D-EL

Boites de résistances 22 K Ω et 1 K Ω

Inverseur

Ampèremètre METRIX

Système de dégazage

Agitateur magnétique

3 électrodes de platine dont une à grande surface

Bouchon porte électrode

Statif + pince

Compte seconde.

RÉACTIFS

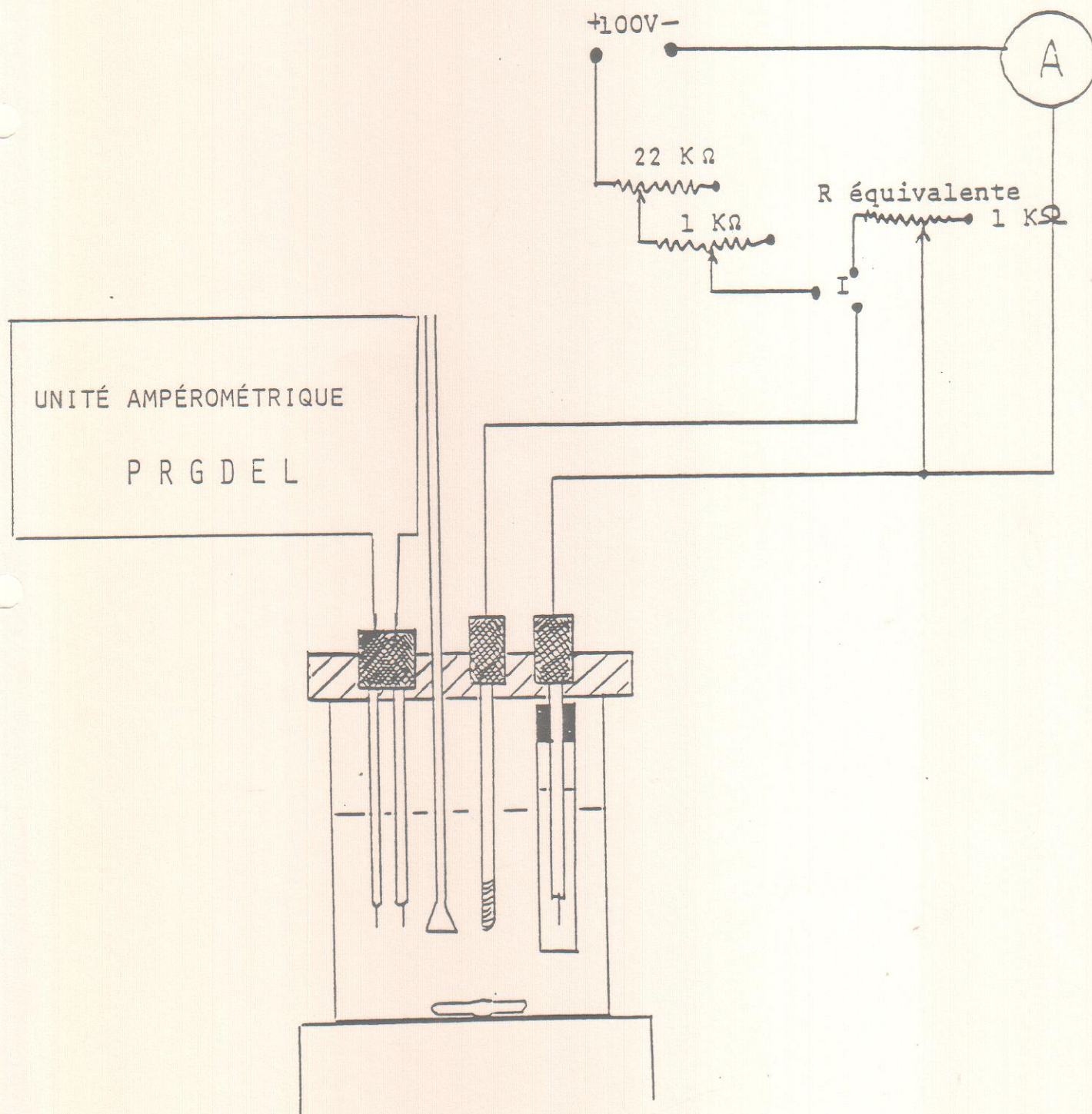
- Electrolyte support : KBr 50 g
- NH₄Cl 2 M 100 ml
- Eau distillée qsp 1000 ml
- HCl concentré
- HCl 10 %

SCHÉMA DU MONTAGE

SCHEMA DU MONTAGE

CIRCUIT DE DÉTECTION

CIRCUIT D'ÉLECTROLYSE



MODE OPERATOIRE

- 1 - A l'aide du schéma, identifier les différents éléments du montage et le réaliser.

Le faire vérifier

- 2 - Réglage de l'Unité Ampérométrique PRG-DE-L

a) Fixer la différence de potentiel entre les 2 électrodes de Platine

- Placer le commutateur "Affichage"Display" sur la position E.
Le voyant lumineux "mV" s'éclaire.
- Placer le commutateur "INT/ATTENTE/EXT" sur la position "INT".
- Placer le commutateur "Potentiel imposé" sur la position "+".
- Tourner le potentiomètre "Potentiel imposé" jusqu'à l'obtention de 100 mV.

b) Effectuer des mesures de courant

- Placer le commutateur "affichage"Display" en position I
- Placer le commutateur INT/ATTENTE/EXT sur la position "EXT".
- Tourner le commutateur "Gamme de courant" sur la position 200nA.

- 3 - Verser dans la cellule 90 ml d'électrolyte support et 10 ml d'HCL concentré.
- 4 - Contrôler l'exactitude de l'ampéremètre du circuit d'électrolyse.
- 5 - Brancher le circuit d'électrolyse. Basculer l'inverseur de façon à ce que le courant traverse la cellule d'électrolyse et régler l'intensité à 20 mA avec précision à l'aide des résistances de 22 K Ω et 1 K Ω montées en séries. Remettre alors l'inverseur de façon à ce que le courant traverse le circuit d'attente (position résistance équivalente) et fixer la même intensité à l'aide de la résistance.

6 - Réaliser un prédosage :

- A l'aide du titre approximatif de votre solution (donné en TP) calculer la prise d'essai pour avoir un temps d'électrolyse d'environ 2 mn. Si la prise d'essai est très inférieure à 1 ml, faire une dilution.
- Mesurer votre prise d'essai à doser. Le placer dans la cellule d'électrolyse.
- Basculer l'inverseur et déclencher simultanément le compte secondes. Observer l'ampèremètre du circuit de détection. Lorsque un courant apparaît, arrêter le compte secondes et basculer l'inverseur simultanément.
- Noter le temps.

7 - Réaliser 5 dosages dans les mêmes conditions.

RESULTATS

En utilisant la loi de Faraday, calculer les quantités de brome nécessaires au dosage de l'isoniazide dans la prise d'essai.

En déduire la concentration de la solution d'isoniazide à doser.

(PM = 137,1).

L'exprimer en g/l.

II - TITRIMETRIE

MANIPULATION

Dosage titrimétrique de l'isoniazide par bromométrie.

RÉACTIFS

- Acide chlorhydrique concentré
- Bromure de potassium
- Ethoxychrysoïdine à 0,1 % dans l'alcool
- Bromate de potassium 0,02 M

MODE OPÉRATOIRE

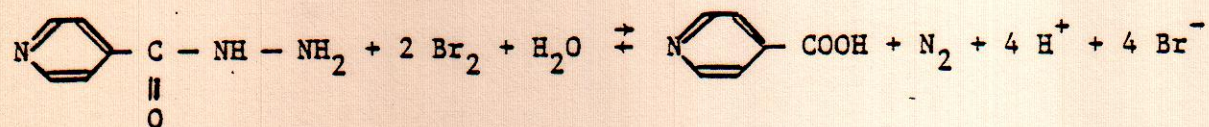
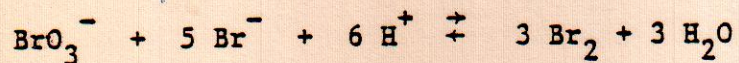
Dans une fiole conique, introduire :

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| - solution d'isoniazide | 10 ml |
| - eau distillée | 100 ml |
| - acide chlorhydrique concentré | 20 ml |
| - bromure de potassium | 0,2 g environ |
| - éthoxychrysoïdine | 2 gouttes |

Titrer à l'aide de la solution de bromate de potassium 0,02 M ajoutée goutte à goutte, en agitant constamment, jusqu'à disparition de la coloration rouge.

RÉSULTATS

Sachant que les réactions qui ont lieu au cours du dosage sont les suivantes :



Déterminer le titre de la solution d'isoniazide (PM = 137,1).

L'exprimer en gramme par litre.

EXPRESSION DES RESULTATS

REGLES D'ECRITURE POUR RENDRE
UN RESULTAT NUMERIQUE

FICHE TECHNIQUE

- 1 - UN RÉSULTAT NE DOIT S'EXPRIMER QU'AVEC DES CHIFFRES SIGNIFICATIFS
- 2 - LES CHIFFRES SIGNIFICATIFS SONT LES CHIFFRES AFFECTES PAR L'INCERTITUDE ABSOLUE ET TOUS LES CHIFFRES PLACÉS À LEUR GAUCHE.
LA PLACE DE LA VIRGULE N'INTERVIENT PAS DANS CETTE DÉTERMINATION
- 3 - ON DOIT ARRONDIR LE DERNIER CHIFFRE SIGNIFICATIF (CF. RÈGLE D'ARRONDI)
- 4 - POUR TROUVER LE NOMBRE CORRECT DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS, IL CONVIENT TOUJOURS D'ÉVALUER L'INCERTITUDE (CF. FICHE ÉVALUATION DE L'INCERTITUDE)
- 5 - PLACE DE LA VIRGULE : TOUT RÉSULTAT SCIENTIFIQUE DOIT ÊTRE ÉCRIT EN NOTATION SCIENTIFIQUE À VIRGULE FLOTTANTE (PUISSANCE DE 10) EN OBSERVANT LES CONVENTIONS SUIVANTES :
 - A) ON ÉCRIT 1 SEUL CHIFFRE SIGNIFICATIF DEVANT LA VIRGULE
 - B) TOUTEFOIS LORSQUE LA PUISSANCE DE 10 EST -2, -1, +1, +2, ON TOLÈRE L'ÉCRITURE À VIRGULE FIXE (SANS PUISSANCE DE 10) À CONDITION QU'ON NE FASSE PAS AINSI APPARAÎTRE DE ZÉROS COMME CHIFFRES SIGNIFICATIFS ALORS QU'ILS NE LE SONT PAS.

REGLES D'ARRONDI

FICHE TECHNIQUE

- 1 - POUR ARRONDIR UN NOMBRE AU CHIFFRE DE RANG N , ON SUPPRIME LES CHIFFRES DE RANG $N + 1$
- 2 - LE CHIFFRE DE RANG N RESTE INCHANGÉ SI LE CHIFFRE DE RANG $N + 1$ EST TEL QUE SA VALEUR V SOIT COMPRIS ENTRE 0 ET 4 : $0 \leq V \leq 4$
- 3 - LE CHIFFRE DE RANG N EST AUGMENTÉ D'UNE UNITÉ SI LE CHIFFRE DE RANG $N + 1$ EST TEL QUE SA VALEUR V SOIT COMPRISE ENTRE 5 ET 9 :
 $5 \leq V \leq 9$

REGLES D'EVALUATION DE L'INCERTITUDE D'UN RESULTAT

FICHE TECHNIQUE

- 1 - LORSQU'ON NE VEUT PAS EXPLICITER L'INCERTITUDE DANS L'ÉCRITURE D'UN RÉSULTAT, L'INCERTITUDE DOIT TOUJOURS ÊTRE INFÉRIEURE À UNE UNITÉ DU DERNIER CHIFFRE SIGNIFICATIF (INCERTITUDE IMPLICITE)
- 2 - LORSQU'ON VEUT EXPLICITER L'INCERTITUDE DANS L'ÉCRITURE D'UN RÉSULTAT, (INCERTITUDE EXPLICITE), L'INCERTITUDE DOIT TOUJOURS S'EXPRIMER AVEC UN CHIFFRE SIGNIFICATIF, ON ADMET 2 CHIFFRES LORSQUE LE CALCUL D'ERREUR S'EST EFFECTUÉ PAR DES MÉTHODES STATISTIQUES
- 3 - DANS UN CALCUL :
 - A) ON COMMENCE PAR EFFECTUER TOUTES LES OPÉRATIONS AVEC TOUS LES CHIFFRES SIGNIFICATIFS DONT ON DISPOSE
 - B) PUIS ON ÉVALUE MENTALEMENT L'INCERTITUDE DU RÉSULTAT EN UTILISANT LES RÈGLES DU CALCUL D'ERREUR ET LES INCERTITUDES (IMPLICITES OU EXPLICITES) DES VALEURS EXPÉRIMENTALES
- 4 - POUR LES CALCULS SIMPLES N'UTILISANT QUE LES 4 OPÉRATIONS, ON UTILISE LES 2 THÉORÈMES SUIVANTS DU CALCUL D'ERREUR :
 - A) L'INCERTITUDE ABSOLUE D'UNE SOMME OU D'UNE DIFFÉRENCE EST INFÉRIEURE À LA SOMME DES INCERTITUDES ABSOLUES
 - B) L'INCERTITUDE RELATIVE D'UN PRODUIT OU D'UN QUOTIENT EST INFÉRIEURE À LA SOMME DES INCERTITUDES RELATIVES

- 5 - POUR LES CALCULS COMPLEXES, ON UTILISE LE THÉORÈME DE LA DIFFÉRENTIELLE TOTALE

SI U EST UNE FONCTION DE (X, Y, Z, \dots)

$$|\Delta U| \leq \left| \frac{\delta U}{\delta X} \right| |\Delta X| + \left| \frac{\delta U}{\delta Y} \right| |\Delta Y| + \dots$$

REGLES DE REPRESENTATION GRAPHIQUE

D'UNE FONCTION EXPERIMENTALE

FICHE TECHNIQUE

1 - ORIGINE DES AXES

- A) LES ORIGINES DES AXES SONT CHOISIES SUR LES VALEURS DES BORNES INFÉRIEURES DES DOMAINES EXPÉRIMENTAUX (OBSERVÉES OU INTERPOLÉS)
- B) LES VALEURS PEUVENT ÊTRE ARRONDIES PAR DÉFAUT - L'ERREUR D'ARRONDI NE DOIT PAS ÊTRE SUPÉRIEURE À 10 % DE LA VALEUR DE L'ÉTENDUE

2 - CHOIX DES UNITÉS GRAPHIQUES

- A) IL DOIT ÊTRE OBLIGATOIREMENT TEL QUE L'ON AIT L'UN DES RAPPORTS SUIVANT :
0,5 CM/UNITÉ ; 1 CM UNITÉ ; 2 CM/UNITÉ À UN MULTIPLE DE 10 PRÈS
- B) LE CHOIX S'EFFECTUE DE TELLE SORTE QUE LA PLACE OFFERTE À L'ÉTENDUE SOIT MAXIMALE

3 - PRÉSENTATION DES AXES

LES AXES DOIVENT OBLIGATOIREMENT PRÉSENTER AUX EXTRÉMITÉS
LE NOM DE LA GRANDEUR
LES UNITÉS CHOISIES
LES AXES DOIVENT ÉGALEMENT PORTER TOUS LES 5 CM AU MOINS LE
NOMBRE D'UNITÉS CORRESPONDANT

4 - REPRÉSENTATION DES POINTS EXPÉRIMENTAUX

CHAQUE POINT DOIT ÊTRE BIEN VISIBLE, INSCRIT AU CRAYON ET
REPRÉSENTÉ :

- PAR UN POINT OU UNE CROIX SI L'INCERTITUDE EST IMPLICITE
- PAR UN POINT AVEC UN RECTANGLE D'INCERTITUDE SI CELLE-CI EST EXPLICITE

5 - TRACÉ DU GRAPHE

IL S'EFFECTUE OBLIGATOIREMENT À L'AIDE D'UNE MINE DE
GRAPHITE BIEN TAILLÉE