

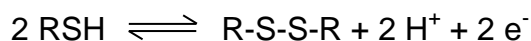
Session : 1

EPREUVE :

### Méthodes électrochimiques d'analyse

Durée : 01h30 – (calculatrice autorisée)

**I** - Un composé de la famille des thiols, qu'on symbolisera par RSH, fait l'objet d'une étude par voltampérométrie en régime stationnaire. L'étude s'effectue sur électrode de platine en milieu tamponné de pH sur une solution contenant uniquement RSH à la concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  : une vague anodique est obtenue dont la réaction à l'électrode correspond à :



**1)** En supposant que la réaction à l'électrode est rapide et que le processus est limité par la diffusion, établir l'équation de cette vague. Préciser l'expression du *potentiel de demi-vague* et en donner la valeur à  $\text{pH} = 7$ . Tracer la courbe  $i=f(E)$  obtenue à ce pH sans omettre de préciser les limites de la fenêtre accessible des potentiels.

**2) a.** Donner votre définition du *régime stationnaire de diffusion*. Que désigne la *couche de diffusion* ou *couche de Nernst* (utiliser au besoin un schéma) ? Quelle est sa dimension ? Comment cette couche de diffusion se comporte-t-elle en régime stationnaire ?

**b.** Quelles sont les deux méthodes permettant d'opérer en régime stationnaire ? Dire, pour chacune de ces méthodes, les paramètres propres au dispositif qui ont une influence sur le courant faradique. Indiquer comment varie le courant avec ces paramètres.

**II** - On dispose maintenant d'une nouvelle solution de RSH, dont la concentration doit être déterminée par *titrage coulométrique à potentiel contrôlé*.

**1)** Au niveau de la cellule électrochimique, quelles sont les conditions opératoires les plus favorables pour réaliser une électrolyse ?

**2)** Quel potentiel doit être appliqué à l'électrode de travail pour que le thiol soit converti au moins à 99,9% ?

- 3) Sachant que le courant est de 57,5 mA après 110 secondes d'électrolyse et de 5,1 mA après 920 secondes, quelle est la concentration en moles par litre de la solution inconnue ?
- 4) Au bout de combien de temps l'électrolyse est-elle totale à 1% près ?

**Données :**

$$E^{\circ}(\text{RSSR/RSH}) = + 0,30 \text{ V (vs ENH)}$$

$$E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V (vs ENH)}$$

$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V (vs ENH)}$$