

SONDE DE CLARK

Tous les calculs seront effectués à 25° C.

Données : Les potentiels standard des couples de l'eau sont supposés connus

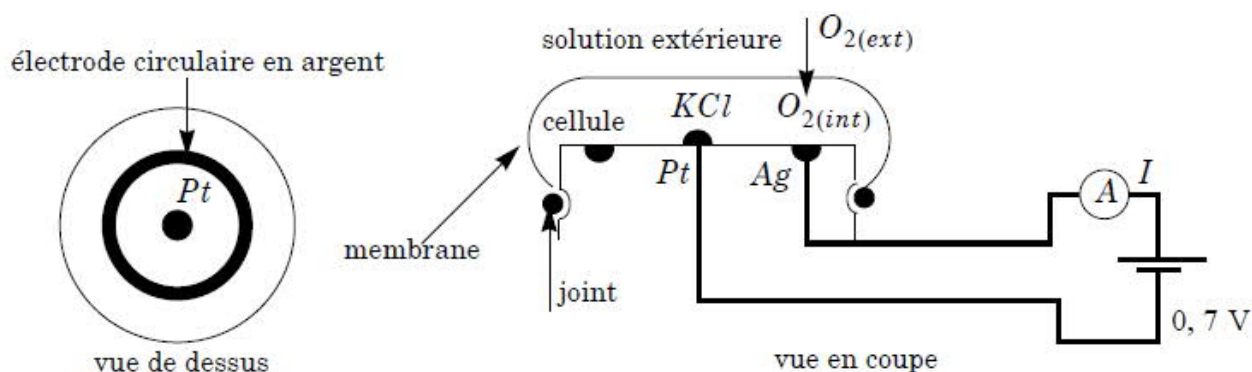
$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

Potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

Produit de solubilité $K_s(\text{AgCl}) = 2,1 \cdot 10^{-11}$

Masses molaires $\text{K} : 39 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{Cl} : 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

La sonde de Clark est très utilisée en biologie afin de mesurer la teneur en dioxygène dans le sang.

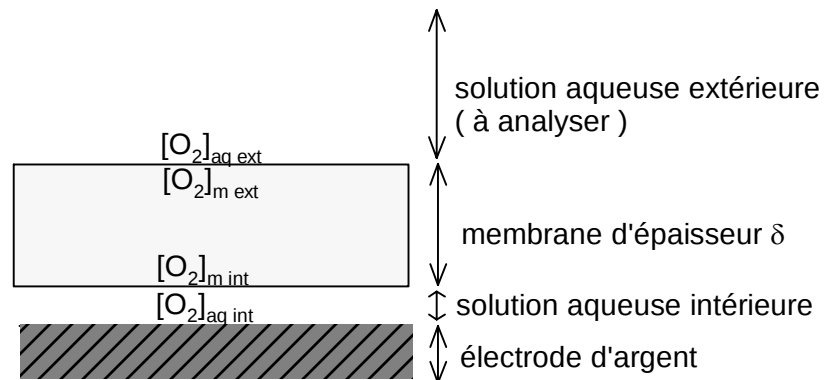


Elle est constituée d'une cellule contenant une solution non saturée de chlorure de potassium KCl à 175 g.L⁻¹, supposée à pH neutre, séparée d'une solution extérieure (qui peut être du sang) par une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Cette membrane est imperméable au solvant et aux ions, mais elle est perméable au dioxygène. La sonde est également constituée d'une électrode d'argent et d'une électrode de platine entre lesquelles on applique une différence de potentiel. La mesure de l'intensité I du courant d'électrolyse permet de déterminer la teneur en dioxygène dans la solution extérieure.

1. Calculer la concentration en ion chlorure dans la cellule. En déduire la concentration en ion Ag⁺ permettant d'obtenir le précipité de chlorure d'argent AgCl. Conclure.
2. Le générateur est branché tel que mentionné sur le schéma ci-dessus. Préciser qui est l'anode et qui est la cathode dans ce système d'électrolyse.
3. Le tracé de la courbe cathodique correspondant au système construit, et de la courbe anodique correspondant au système construit, sont reproduites dans l'annexe. Attribuer à chaque portion de courbe la demi équation correspondante.
4. Justifier le potentiel de déclenchement de la courbe anodique (couple rapide) .
5. En fonctionnement pour analyse, on applique une différence de potentiel de 0,7 V entre les 2 électrodes. Préciser les réactions aux électrodes.
6. Quelle caractéristique des courbes intensité potentiel montre que la cinétique d'électrolyse est limitée par un transfert de matière?

Dans le cas de la sonde de Clark, le transfert de matière qui limite la cinétique de l'électrolyse est le transfert de matière **à travers la membrane**.

Schéma en coupe autour de la membrane de la cellule de Clark



On s'intéresse plus particulièrement à la diffusion du dioxygène à travers la membrane. On note $\mu^{\text{m}}_{\text{O}_2}(\text{T})$ le potentiel standard de O_2 dissous dans la membrane, et $\mu^{\text{aq}}_{\text{O}_2}(\text{T})$ le potentiel standard de O_2 dissous en solution aqueuse

7. Montrer qu'il existe une proportionnalité $[\text{O}_2]_{\text{m}} = K [\text{O}_2]_{\text{aq}}$ entre les concentrations de O_2 de part et d'autre de la membrane, en supposant le régime permanent atteint, c'est à dire l'équilibre atteint pour O_2 , de part et d'autre de la membrane. Exprimer K en fonction des potentiels standards et de T .

On note D_{O_2} le coefficient de diffusion moléculaire du dioxygène à travers la membrane. On note δ l'épaisseur **de la membrane** et S sa surface.

8. Rappeler la loi de Fick dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle à travers la membrane. En déduire l'expression I_{O_2} du courant particulaire dans la membrane en fonction de D_{O_2} , K , S , $[\text{O}_2]_{\text{aq ext}}$, $[\text{O}_2]_{\text{aq int}}$ et δ . Quelle est l'expression du courant l'électrolyse i correspondant au courant particulaire I_{O_2} ?
9. L'intensité i du courant d'électrolyse est maximale pour $[\text{O}_2]_{\text{aq int}} = 0$. Montrer que la mesure de i_{max} permet de connaître la teneur en O_2 dans la solution extérieure.
10. On note U la différence de potentiel appliquée aux bornes de la sonde. Tracer l'allure du graphe $I(U)$ pour U compris entre 0 et 0,7 V.
11. Pourquoi ne faut-il pas appliquer une différence de potentiel trop faible pour pouvoir déterminer la teneur en O_2 ?
12. Pourquoi ne faut-il pas appliquer une différence de potentiel très supérieure à 0,7 V ?

ANNEXE

Courbes intensité potentiel relatives à la sonde de Clark

