

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Mohamed khider – Biskra - Algérie
Sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département des sciences de la matière

Polycopié de Cours
Méthodes électrochimiques
d'analyse.



Cours destinés aux étudiants de 3^{ème} année licence chimie analytique

Dr. Afaf ZEKRI

Laboratoire de chimie moléculaire et environnement LMCE

Courriel : afaf.zekri@univ-biskra.dz

2020/2021



Avant-propos

Le présent polycopié s'adresse aux étudiants en 3^{ème} année LMD, Licence Chimie analytique. Le contenu des chapitres de ce document est synchronisé avec le contenu du programme établi dans le canevas de l'offre de formation.

Le polycopié couvre en cinq chapitres les principes de base de l'électrochimie analytique qui présente l'application à l'analyse chimique de la connaissance des phénomènes qui se déroulent aux électrodes. Il est consacré à la description des méthodes électrochimiques suivantes : les méthodes potentiométriques, électrogravimétriques, coulométriques, voltampérométriques et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'objectif réel de cet enseignement est de maîtriser les méthodes électrochimiques d'analyse et les différentes techniques utilisées.



Unité d'Enseignement Fondamentale : UEF 23

Contenu de la matière : Méthodes électrochimiques d'analyse

Chapitre I Généralités

1. Les cellules électrochimiques et les piles
2. Régime d'électrolyse, les chaînes électrochimiques
3. Potentiel d'électrode et potentiel standard d'électrode

Chapitre II La Potentiométrie

1. Electrodes indicatrices et électrodes de référence
2. Principe de la méthode potentiométrique
3. Application de la potentiométrie
 - 3.1 Mesures potentiométriques directes : Méthode d'étalonnage de l'électrode
 - 3.2 Titrages potentiométriques :
 - 3.2.1 avec précipitation ; formation de complexe ; acido-basique et d'oxydo-réduction
 - 3.2.2 avec différentes méthodes de détermination du point d'inflexion

Chapitre III Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques

1. L'effet du courant sur la tension : la chute ohmique et l'effet de polarisation
2. Les méthodes d'analyse électrogravimétriques
3. Les méthodes d'analyse coulométriques
 - 3.1 La coulométrie à potentiel contrôlé
 - 3.2 Les titrages coulométriques

Chapitre IV Les méthodes voltampérométriques

1. La voltampérométrie à balayage linéaire : La voltampérométrie hydrodynamique, les voltampérogrammes, les courants voltampérométriques, voltampérogrammes de mélange de réactifs, voltampérogrammes mixtes, la polarographie (au moins la polarographie classique)
- 2 Les titrages ampérométriques : exemples d'application

Chapitre V : Spectroscopie d'impédance électrochimique

1. Définition et principe
2. Montage et conditions expérimentales
3. Circuits électriques équivalents
4. Exemples d'applications d'impédance électrochimique.



Table des matières

Avant-propos

Chapitre I : Généralités.

1	Introduction	1
2	Les cellules électrochimiques et les piles	1
2.1	Constitution d'une pile rédox	3
2.2	Convention de signe des tensions des cellules électrochimiques	4
3	Régime d'électrolyse	5
3.1	Définition	5
3.2	Polarités, polarisations des électrodes	5
3.3	ddp aux bornes	6
4	Chaînes électrochimiques	6
4.1	Définition	6
4.2	Chaîne à deux électrodes	7
4.3	Chaîne à trois électrodes	7
4.4	Chaîne à quatre électrodes	8
5	Potentiel d'électrode et potentiel standard d'électrode	9
5.1	Effet de la concentration sur les potentiels rédox : l'équation de Nernst	11

Chapitre II : La potentiométrie.

1	Introduction	13
2	Principes généraux de la méthode potentiométrique	13
3	Électrodes de référence	15
3.1	L'électrode standard à hydrogène	15
3.2	L'électrode au calomel saturé ECS	16
3.3	L'électrode d'argent-chlorure d'argent	17
4	Électrodes indicatrices	18
4.1	Électrodes indicatrices métalliques	19
4.1.1	Électrodes de première espèce	19
4.1.2	Électrodes de deuxième espèce	20
4.1.3	Électrodes métalliques inertes indicatrices de systèmes rédox	21
4.2	Électrodes indicatrices à membrane	22
4.3	Transistors indicateurs d'ions à effet de champ (ISFET)	24
5	Application de la potentiométrie	25

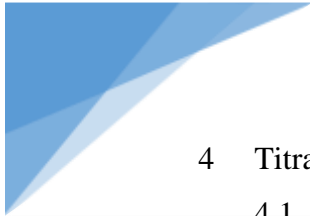
5.1	Mesures potentiométriques directes : Méthode d'étalonnage de l'électrode	25
5.2	Titrages potentiométriques	27
5.2.1	Les titrages avec précipitation	29
5.2.2	Les titrages par formation de complexe	31
5.2.3	Les titrages acido-basiques	32
5.2.4	Les titrages d'oxydoréduction	33
5.2.5	Différentes méthodes de détermination du point d'inflexion	36

Chapitre III : Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques.

1	Introduction	38
2	L'effet du courant sur la tension de cellule	38
2.1	La chute ohmique (ou potentiel ohmique)	38
2.2	Les effets de polarisation	39
2.2.1	La polarisation de concentration	40
2.2.2	La polarisation cinétique ou polarisation d'activation	42
3	Les méthodes d'analyse électrogravimétriques	42
3.1	L'électrogravimétrie sans contrôle du potentiel	43
3.2	L'électrogravimétrie en régime potentiostatique	44
4	Les méthodes d'analyse coulométriques	44
4.1	Détermination de la charge électrique	44
4.2	Rendement du courant	45
4.3	La coulométrie à potentiel contrôlé	45
4.4	Les titrages coulométriques	46

Chapitre IV : Les méthodes voltampérométriques.

1	Introduction	48
2	Généralités sur la méthode voltampérométrique	48
3	La voltampérométrie à balayage linéaire	49
3.1	La voltampérométrie hydrodynamique	49
3.2	Les voltampérogrammes	50
3.3	Les courants voltampérométriques	52
3.4	Voltampérogrammes de mélanges de réactifs	54
3.5	Voltampérogrammes mixtes	55
3.6	La polarographie	56



4	Titrages ampérométriques	59
4.1	Quelques exemples d'applications	61
Chapitre V : Spectroscopie d'impédance électrochimique		
1	Introduction	65
2	Définition et principe	66
3	Montage et conditions expérimentales	67
4	Circuit électrique équivalent associé à un système électrochimique	68
5	Exemples d'applications d'impédance électrochimique	69
Exercices		72
Références bibliographiques		79



Chapitre I : Généralités

1 Introduction

L'électrochimie est aujourd'hui une science qui, bien qu'apparaissant de moins en moins explicitement sous cette appellation, se situe souvent en arrière-plan de nombreuses problématiques scientifiques actuelles. Que ce soit dans le domaine des énergies nouvelles avec les batteries, piles à combustible et autres cellules solaires, de la chimie « verte » avec l'électrocatalyse, des nano- et neurosciences avec les ultramicroélectrodes et la microscopie électrochimique ou encore de l'électronique moléculaire avec les jonctions molécule-métal, l'électrochimie est bien souvent présente et la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent la problématique électrochimique est un passage obligé vers le développement de ces domaines à fort impact technologique et sociétal. C'est pourquoi il nous apparaît fondamental que l'électrochimie, située intrinsèquement à l'interface de multiples domaines de la physique et de la chimie (et même de la biologie au travers de son utilisation), continue d'être enseignée de façon à la fois rigoureuse et attractive en mettant en avant son apport dans la science contemporaine.


L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

Les piles ou cellules galvaniques : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.

Les électrolyseurs : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

2 Les cellules électrochimiques et les piles

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique. Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il



s'agit d'un électrolyseur. Les réactifs présents dans une pile réagissent au cours de sa décharge, et l'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique. Les générateurs rechargeables sont appelés accumulateurs (l'appellation batterie est impropre). Au cours des cycles de charge/décharge, un accumulateur joue alternativement les rôles de récepteur et de générateur.

Une cellule électrochimique s'organise autour de deux électrodes immergées dans des solutions conductrices. Dans la plupart des cas étudiés, les électrolytes entourant chacune des électrodes sont différents et doivent être séparés efficacement pour éviter toute réaction directe, mais sans être pour autant isolés électriquement. À cet effet, on intercale entre les deux solutions **une jonction électrolytique** qui fait office de liaison. La conduction d'électricité d'un compartiment à l'autre est assurée par le déplacement des charges électriques que constituent les cations et les anions présents dans la jonction.

Le fonctionnement d'une cellule électrochimique s'exprime en termes de potentiels et de courants. Ces deux paramètres possèdent un signe (+ ou -) et il est essentiel de définir comment les mesurer correctement.

Le **voltmètre** mesure la **différence de potentiel** (ou **tension**) appliquée entre ses deux bornes sans en perturber la valeur, car il possède une résistance interne pratiquement infinie et ne consomme aucun courant appréciable. L'instrument possède sa propre polarité (borne - et borne +) et le signal qu'il affiche en présente également une. La lecture correcte s'effectue en notant que la valeur affichée est **positive** si le potentiel appliqué à la borne + est plus positif. Lorsqu'on se dispense de préciser sur les figures la polarité des deux bornes, il est implicite que la borne positive se trouve à droite.

L'**ampèremètre**, ou galvanomètre, est un mesureur de courant non perturbant (sa résistance interne est pratiquement nulle) qui possède lui aussi des bornes + et -. La lecture d'une valeur positive signifie que l'instrument est traversé par un courant qui le parcourt intérieurement de sa borne d'entrée + à sa borne de sortie -. Le mouvement des électrons s'opère donc en sens inverse (de - vers +). On en déduit que le courant se dirige vers la gauche et que le flux des électrons s'opère par conséquent en sens inverse. Tout comme pour le voltmètre, l'absence de spécification signifie que la borne positive est à droite.

2.1 Constitution d'une pile rédox

Une pile, ou cellule galvanique, exploite le transfert d'électron qui a lieu lors d'une réaction rédox et peut ainsi fournir un courant électrique utilisable. Dans une pile, de l'énergie chimique est transformée en énergie électrique. Elle possède 2 compartiments (ou demi-pile) reliés par un pont (ou jonction) salin (ou ionique ou électrolytique).



Exemple : la pile *Daniell* ou pile cuivre-zinc

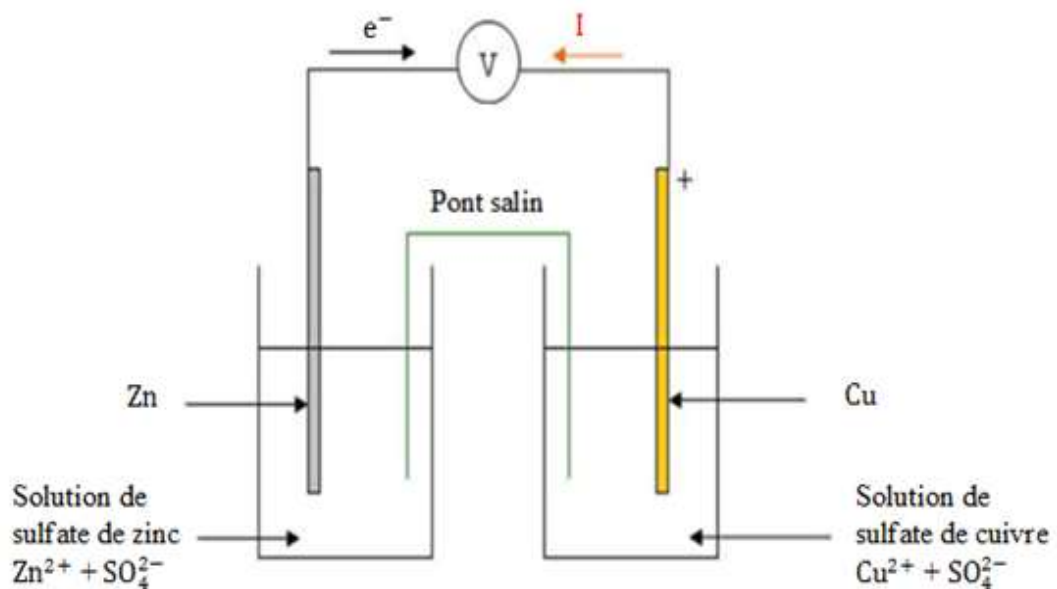
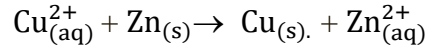


Figure I-1 Pile Daniell.

Les deux lames métalliques constituent les électrodes nommées :

- *anode* où s'effectue l'oxydation du zinc : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$.
- *cathode* où s'effectue la réduction du cuivre : $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$.

La réaction globale de fonctionnement de la pile est :



Le transfert des électrons a lieu du réducteur $\text{Zn}_{(s)}$ vers l'oxydant $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ de manière indirecte. Le pont salin ou jonction électrochimique est obtenu soit :

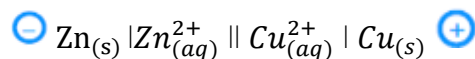
- par une bande de papier filtre imbibée de nitrate de potassium.
- un tube en U qui contient une solution de KCl ou de KNO_3 gélifiée.

Son rôle est

- D'assurer l'électroneutralité des solutions dans les deux compartiments.
- D'assurer la conduction électrique entre les compartiments grâce aux migrations des ions.
- D'empêcher le mélange des deux solutions

Écriture conventionnelle

À gauche : l'anode ; à droite : la cathode. La double barre symbolise le pont de jonction (séparation des 2 demi-piles).



2.2 Convention de signe des tensions des cellules électrochimiques

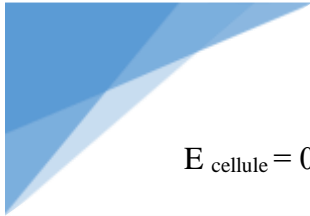
La tension de cellule E_{cellule} est une grandeur d'ordre thermodynamique : c'est la différence de potentiel qui s'établit à courant strictement nul, entre les deux électrodes. La valeur absolue (c'est-à-dire signe exclu) est appelée la force électromotrice de la cellule (f.é.m).

Généralement, on choisit l'électrode de gauche comme électrode de base, ce qui entraîne pour la définition de la tension de cellule

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} \quad (1)$$

$E_{\text{cellule}} > 0$ la réaction directe se produit spontanément.

$E_{\text{cellule}} < 0$ la réaction inverse se produit spontanément.



$E_{\text{cellule}} = 0$ il n'y a pas de réaction possible spontanément (Équilibre dynamique)

La tension de cellule, mesurée à courant nul, vaut donc le potentiel de l'électrode couplée diminué du potentiel de base, les deux potentiels étant pris avec leurs signes respectifs. Expérimentalement, E_{gauche} est la tension (en valeur et en signe) qu'affiche un voltmètre dont la borne négative est connectée à l'électrode de gauche.

3 Régime d'électrolyse

3.1 Définition

En imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa f.é.m. à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser **des réactions électrochimiques non spontanées** à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur : il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge. L'électrolyse est une réaction non thermodynamiquement favorable ($\Delta_r G > 0$) rendue possible grâce à l'apport, par le générateur, d'énergie extérieure.

On utilise un générateur extérieur (redresseur, batterie) pour produire les réactions électrochimiques dans la cellule. Ce générateur oblige le courant à passer de la borne positive à la borne négative en traversant le circuit électrolytique et dans ce cas, **l'électrode positive est le siège d'une oxydation, c'est donc l'anode et l'électrode négative est le siège d'une réduction, c'est donc la cathode.**

3.2 Polarités, polarisations des électrodes

Dans une cellule d'électrolyse en fonctionnement ou un accumulateur en charge (**figure I-2**), le pôle (+) est l'anode de la chaîne. Il subit une réaction d'oxydation à l'interface électrode/ solution et sa polarisation interfaciale est positive :

$$\Pi^{(+)} = \Pi_a > 0$$

Le pôle (-) est cathode, subit une réaction de réduction et sa polarisation interfaciale est négative :

$$\Pi^{(-)} = \Pi_c < 0$$

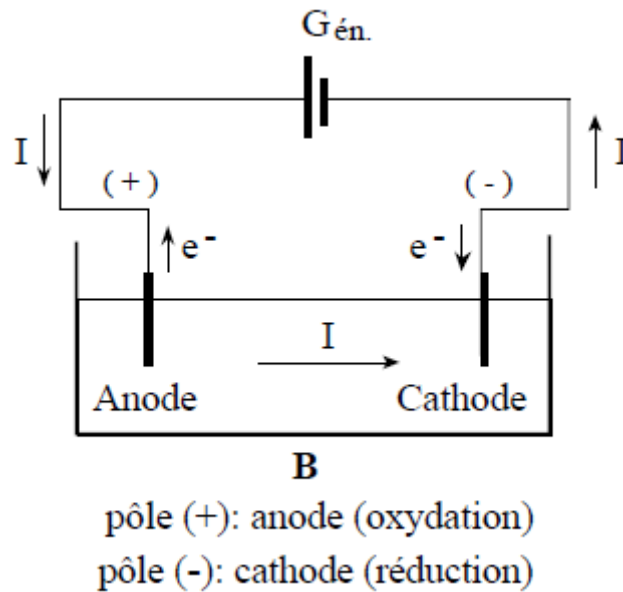


Figure I-2 Cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge.

3.3 ddp aux bornes

La ddp aux bornes d'une cellule d'électrolyse ou d'un accumulateur en charge s'exprime en fonction de la fem de la chaîne, de la différence des polarisations interfaciales des deux électrodes et de la somme des chutes ohmiques dans le (ou les) électrolyte(s), le séparateur lorsque la cellule a deux compartiments et éventuellement les électrodes si elles sont peu conductrices du courant :

$$U = E^{(+)} - E^{(-)} = U_{I=0} + \Pi^{(+)} - \Pi^{(-)} + \sum RI = U_{I=0} + \Pi_a - \Pi_c + \sum RI > U_{I=0}$$

Où I est pris positif. La ddp sous courant U est supérieure à la ddp de la cellule à l'abandon $U_{I=0}$.

4 Chaînes électrochimiques

4.1 Définition

Une chaîne électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'au moins une solution d'électrolyte.

4.2 Chaîne à deux électrodes

La chaîne réalisée en associant une électrode métallique (m) et une électrode de référence (réf) par l'intermédiaire de leurs électrolytes respectifs est de ce type. Pour représenter cette chaîne on utilise le symbolisme $m | s || sréf | réf$ où « | » désigne une interface **électrode** | **solution** et « || » la jonction entre les deux solutions réalisée par l'intermédiaire du poreux de l'électrode de référence. La chaîne précédente ne doit pas être parcourue par un courant afin que l'électrode de référence remplisse correctement son rôle de sonde de potentiel en solution. Cette condition est remplie lorsqu'on mesure la ddp entre les deux électrodes à l'aide d'un voltmètre d'impédance élevée.

A l'inverse, les cellules d'électrolyse industrielle (électrosynthèse) ou les piles et accumulateurs commerciaux (générateurs électrochimiques) sont des chaînes électrochimiques dont la fonction est d'être parcourue par un courant. Une telle chaîne peut comporter un seul compartiment (**figure I-3. A**) contenant deux électrodes plongées dans une même solution selon le symbolisme $m_1 | s | m_2$ ou deux compartiments séparés par un poreux, un verre fritté, un diaphragme ou une membrane perméable aux ions, selon le symbolisme $m_1 | s_1 || s_2 | m_2$ (**figure I-3. B**).

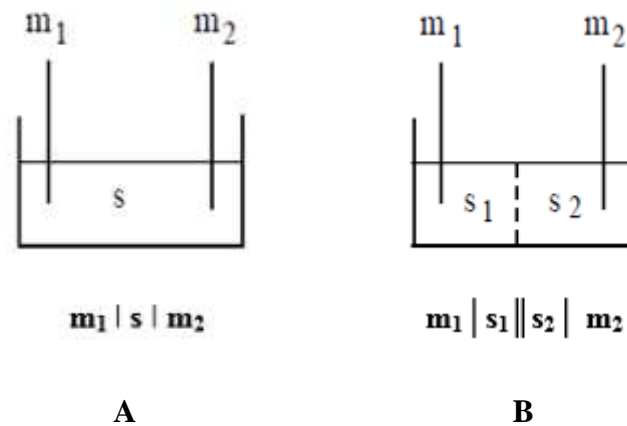


Figure I-3 Schémas de cellules électrochimiques : **A**- à un compartiment et deux électrodes, **B**- à deux compartiments et deux électrodes.

4.3 Chaîne à trois électrodes

La cellule généralement utilisée pour les études de cinétique électrochimique comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes (m₁) et (m₂) peuvent être traversées par le courant. La troisième est une

électrode de référence (réf) qui ne doit pas être parcourue par le courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution.

La cellule peut comporter un seul compartiment (**figure I-4**). Deux compartiments sont parfois nécessaires pour séparer deux solutions différentes et/ ou les produits des réactions aux deux électrodes. Les deux compartiments sont alors séparés par l'intermédiaire d'un poreux, d'un verre fritté, d'un diaphragme ou d'une membrane perméable aux ions.

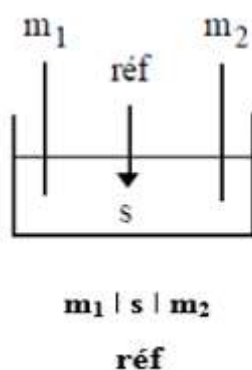


Figure I-4 Schéma d'une cellule électrochimique à un compartiment et trois électrodes.

4.4 Chaîne à quatre électrodes

Certaines études électrochimiques nécessitent l'utilisation de deux électrodes de référence, une pour chaque électrode parcourue par le courant. Le schéma de la (**figure I-5**) s'applique par exemple à l'étude électrochimique de l'interface entre deux liquides non miscibles.

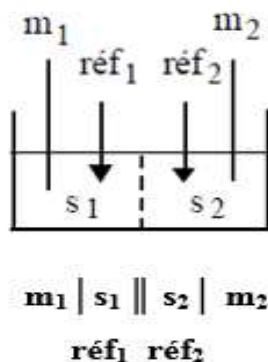


Figure I-5 Schéma d'une cellule électrochimique à deux compartiments et quatre électrodes.

5 Potentiel d'électrode et potentiel standard d'électrode

Le **potentiel d'électrode**, ou **potentiel d'oxydoréduction** se définit comme le potentiel d'une cellule dans laquelle cette électrode constitue la demi-cellule de droite et l'électrode standard à hydrogène est la demi-cellule de gauche.

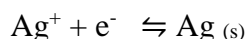
Exemple : Dans une cellule, la demi-cellule de droite est constituée d'une languette d'argent pur en contact avec une solution contenant des ions d'argent et l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel d'électrode est défini comme dans l'équation (1). Comme l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène dont le potentiel a été arbitrairement fixé à 0.000 V, on peut écrire

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ESH}} = E_{\text{Ag}} - 0.000 = E_{\text{Ag}}$$

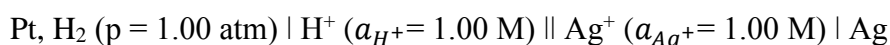
Où E_{Ag} est le potentiel de l'électrode d'argent. Ce potentiel d'électrode (qu'il serait formellement plus correcte de nommer « potentiel d'électrode relatif ») est en fait la **tension présentée par une cellule complète** comprenant une électrode de référence rigoureusement définie. Le potentiel d'une électrode, comme l'électrode d'argent, est parfois appelé E_{Ag} versus ESH pour souligner que c'est le potentiel d'une cellule complète utilisant l'électrode standard à hydrogène comme référence.

Le **potentiel standard d'électrode** E° d'une demi-réaction est défini comme celui qui s'établit lorsque les activités de tous les réactifs et produits sont unitaires.

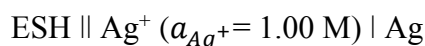
Exemple : Pour la cellule de l'exemple précédent, on obtient la valeur de E° pour la demi-réaction




En mesurant E_{cellule} , le potentiel de la cellule dont la demi-cellule de droite est constituée d'une lamelle d'argent pur plongeant dans une solution dont l'activité en ions Ag^+ vaut 1.00 M et la demi-cellule de gauche est l'électrode standard à hydrogène. Cette cellule peut être représentée par la chaîne

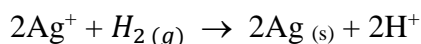


ou encore





Cette cellule développe une tension de + 0.799 V. Notez que l'électrode d'argent est positive par rapport à l'électrode à hydrogène. En d'autres termes, les électrons circulent de l'électrode à hydrogène vers l'électrode d'argent, la réaction spontanée de la cellule étant donc



Le potentiel mesuré est, par définition, le potentiel standard d'oxydoréduction caractérisant la demi-réaction considérée. On l'appelle aussi le potentiel rédox du couple Ag^+/Ag . La formulation correcte est :

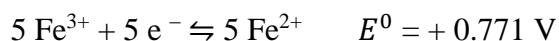



Le potentiel rédox standard est une grandeur physique importante qui fournit une information quantitative sur la force motrice d'une réaction de demi-cellule. Les principales caractéristiques de cette constante sont les suivantes :

1. Le potentiel rédox standard est une grandeur relative, définie comme la tension à courant nul d'une cellule électrochimique qui couple la demi-réaction considérée à une électrode de référence, l'électrode standard à hydrogène, dont le potentiel est arbitrairement fixé à 0.000 V.
2. Le potentiel rédox standard d'une demi-réaction est un potentiel d'équilibre d'oxydoréduction. Il en caractérise le niveau par rapport à celui de l'électrode standard à hydrogène.
3. Le potentiel rédox standard mesure la tendance de la demi-réaction à passer de l'état où réactifs et produits ont une activité unitaire à un état où ils atteignent une activité en équilibre avec l'électrode standard à hydrogène.
4. Le potentiel rédox standard est indépendant du nombre de moles de réactifs et de produits dans la demi-réaction équilibrée. Ainsi, le potentiel rédox standard de la demi-réaction



est le même que celui de la réaction



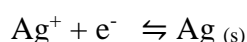


Notez que l'équation de Nernst est identique pour chacune des deux demi-réactions.

5. Un potentiel rédox standard positif indique que la demi-réaction correspondante se couple spontanément avec la demi-réaction de l'électrode standard à hydrogène, ce qui signifie que l'oxydant de la demi-réaction est un meilleur oxydant que H^+ . Un signe négatif témoigne de la situation inverse.
6. Le potentiel rédox standard d'une demi-réaction dépend de la température.

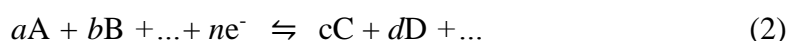
5.1 Effet de la concentration sur les potentiels rédox : l'équation de Nernst

Le potentiel d'oxydoréduction est une mesure de l'écart entre les concentrations effectives dans la demi-cellule et les valeurs qu'elles devraient posséder pour être en équilibre avec l'ESH. C'est ainsi que la demi-réaction de réduction



aura une plus grande tendance à se déplacer vers la droite si l'on concentre la solution en ions Ag^+ . Il s'ensuit que le potentiel rédox de cette réaction devient d'autant plus positif que la concentration en Ag^+ s'élève. Voyons maintenant la relation quantitative entre concentration et potentiel d'oxydoréduction.

On considère la demi-réaction réversible



où les majuscules représentent les formules des espèces réactives (atomes, molécules ou ions), n indique le nombre d'électrons e^- et les minuscules en italique sont les coefficients stœchiométriques respectifs de chaque espèce. Le potentiel rédox E de cette réaction est donné par l'équation

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (3)$$

où

E^0 = potentiel standard d'électrode, ou potentiel rédox standard, caractéristique de chaque demi-réaction.

R = constante des gaz parfaits = 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹

T = température absolue en K (kilvins)

n = nombre de moles d'électrons qui apparaissent dans la demi-réaction d'électrode

F = constante de Faraday = 96485 C (coulombs) par mole d'électrons

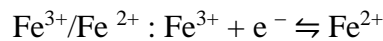
ln = logarithme népérien = 2.303 log₁₀

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques et en passant aux logarithmes décimaux, on obtient pour la température de 25°C

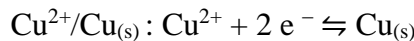
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (4)$$

En toute rigueur, les lettres entre crochets symbolisent les activités, mais dans la plupart des cas, on remplace les activités par les concentrations molaires. Dès lors, si A est un soluté, [A] est sa concentration en moles par litre. Si A est un gaz, [A] est remplacé dans l'équation (4) par p_A , sa pression partielle en atmosphères. Si A est un liquide pur, un solide pur ou le solvant, son activité vaut 1 et on n'inclut aucun terme en A dans l'équation. L'équation (4) est appelée équation de Nernst.

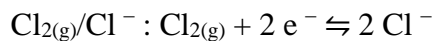
Exemples :



$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \approx E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] \approx E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$



$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right) \approx E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$



$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \approx E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

Chapitre II : La potentiométrie.

1 Introduction

Selon l'IUPAC, la potentiométrie fait partie des méthodes électro-analytiques invoquant des réactions aux électrodes sous imposition d'un signal d'excitation constant qui est l'intensité.

La potentiométrie permet la détermination du potentiel d'une électrode indicatrice (par rapport à une électrode de référence) parcourue par un courant i connu. Ce potentiel présente l'avantage d'être fonction de la concentration du ou des corps à électrolyser. Cette méthode analytique permet de déterminer des paramètres thermodynamiques (constantes de complexation, produit de stabilité,...), de contrôler une préparation au cours d'une fabrication industrielle et de déterminer le point équivalent d'une réaction de titrage. On distingue deux types de déterminations potentiométriques :

- **La potentiométrie directe** dans laquelle on détermine la concentration (activité) de l'analyte via la mesure du potentiel d'électrode ;
- **Les titrages potentiométriques** dans lesquels on suit les variations des concentrations (activités) des analytes via celles du potentiel au cours de l'addition d'une solution titrante. La potentiométrie est alors une méthode indicatrice du point équivalence.

2 Principes généraux de la méthode potentiométrique

On sait que le potentiel absolu d'une phase ne peut être déterminé. Seules les différences de potentiel peuvent l'être. En conséquence, les mesures potentiométriques sont réalisées avec des cellules électrochimiques comportant une électrode indicatrice et une électrode de référence. On mesure la différence de potentiel ΔE qui règne entre les deux électrodes. La **figure II-1** montre l'exemple d'une cellule utilisée pour effectuer un dosage potentiométrique.

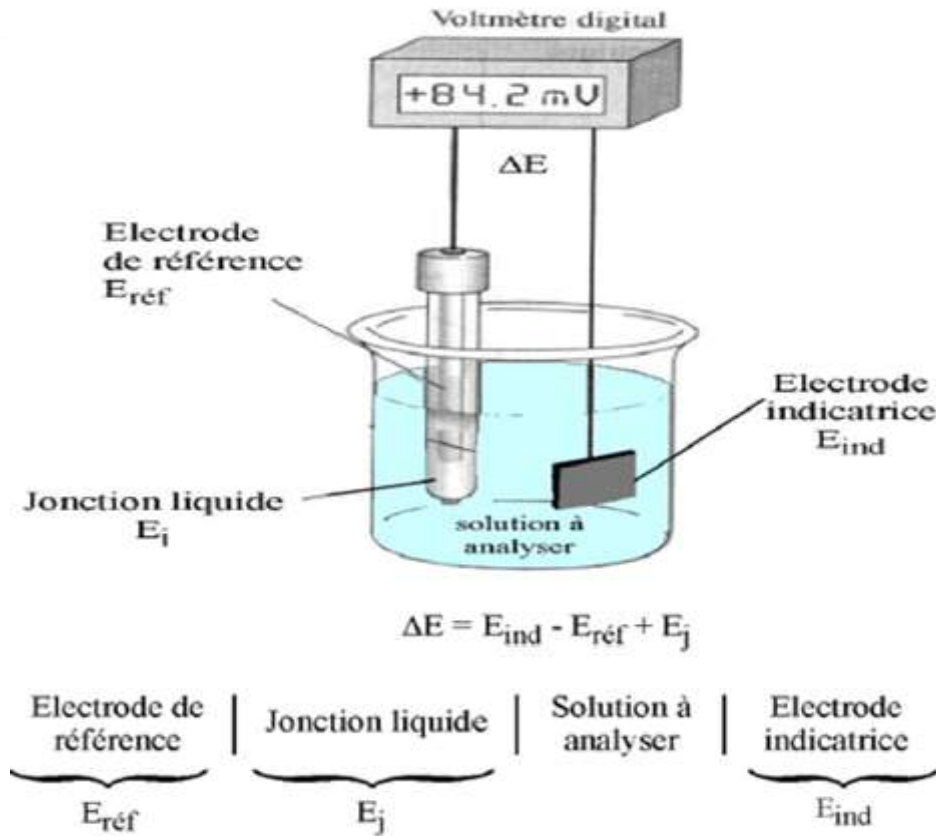


Figure II-1 Une cellule de mesure potentiométrique.

Dans ce schéma l'**électrode de référence** est une demi-cellule dont le potentiel E_{ref} , exactement connu, est indépendant de la concentration de l'analyte et de tout autre ion présent dans la solution étudiée. Cette électrode peut être une électrode standard à hydrogène, mais ceci est exceptionnel car l'ESH est relativement difficile à manipuler. Par convention, l'électrode de référence est toujours raccordée à la borne négative du voltmètre. Au contact de la solution d'analyte, l'**électrode indicatrice** développe par rapport à l'ESH un potentiel E_{ind} qui dépend de l'activité de l'analyte. La plupart des électrodes indicatrices utilisées en potentiométrie ont des réponses très sélectives. La troisième composante de la cellule potentiométrique est une jonction électrolytique qui empêche que les constituants de la solution d'analyte se mélangent avec ceux de l'électrode de référence. Des différences de potentiels se développent au niveau de chacune des interfaces situées aux extrémités de la jonction électrolytique. Ces deux potentiels tendent à s'annuler si les mobilités du cation et de l'anion dans la solution de la jonction sont proches. La valeur résultante du potentiel E_j est donc usuellement

inférieure à quelques millivolts. Pour la plupart des méthodes analytiques, ce potentiel de jonction peut être négligé.

Le potentiel de la cellule ci-dessus est donné par l'équation

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} + E_j \quad (1)$$

3 Électrodes de référence

L'électrode de référence idéale a un potentiel constant, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de la solution d'analyte. De plus, cette électrode doit être d'un emploi et d'un entretien commodes, et son potentiel doit rester constant même s'il y passe de très faibles courants.

3.1 L'électrode standard à hydrogène

L'électrode standard à hydrogène (ESH) (aussi appelée l'électrode normale à hydrogène (ENH)) est utilisée depuis de nombreuses années comme l'électrode de référence universelle. C'est une électrode à gaz typique.

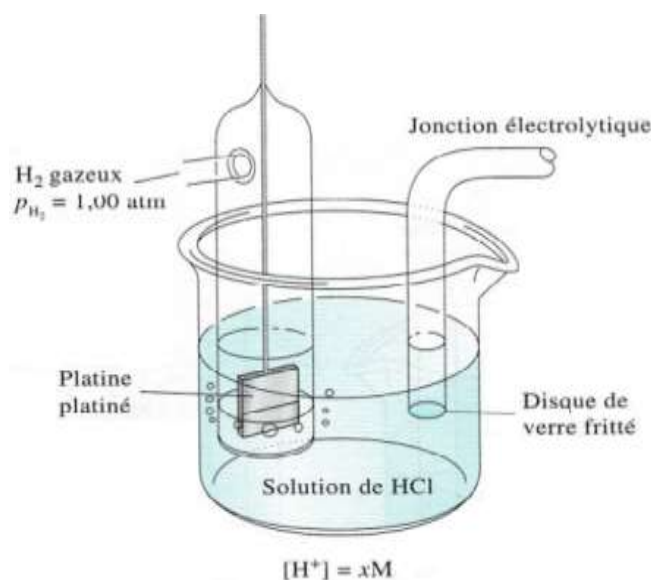
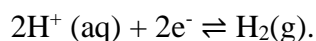


Figure II-2 Une électrode à gaz à hydrogène.

La **figure II-2** montre en quoi consiste une électrode à hydrogène. Le conducteur métallique est une plaque de platine qui a été préalablement platinée, c'est-à-dire

recouverte de platine finement divisé (noir de platine) afin d'augmenter sa surface active. Cette électrode est immergée dans une solution aqueuse acide dont le pH est constant. La solution est saturée par de l'hydrogène que l'on fait barboter à pression constante sur la surface de l'électrode. Le platine ne participe pas à la réaction électrochimique et ne sert que de site de transfert des électrons. La demi-réaction à l'origine du potentiel de cette électrode est



L'électrode à hydrogène de la **figure II-2** correspond à la demi-chaîne



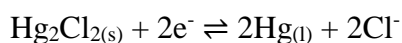
Cette électrode est réversible et se comporte dans une pile comme anode ou cathode selon la demi-cellule à laquelle elle est couplée. Le potentiel d'une électrode à hydrogène dépend de la température et des activités de H^+ et de H_2 en solution, l'activité de H_2 étant elle-même proportionnelle à la pression du gaz saturant. Pour l'ESH, l'activité des ions H^+ est 1.00 M et la pression partielle du gaz est de 1.00 atm. Par convention, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène est arbitrairement fixé à 0.000 V à toute température. Pour les mesures de routine, on utilise d'autres électrodes de références d'un emploi plus commode.

3.2 L'électrode au calomel saturé ECS

Il s'agit d'une électrode de référence très utilisée. L'électrode au calomel saturé ECS est constituée de mercure au contact d'une solution saturée en chlorure de mercure (I) (calomel) et qui contient aussi du chlorure de potassium de concentration connue. Le terme « saturé » dans une électrode au calomel saturé se rapporte à la concentration en KCl et non à la concentration en calomel. Toutes les électrodes au calomel sont saturées en Hg_2Cl_2 (calomel). Une demi-cellule au calomel peut être schématisée par



Où x représente la concentration molaire du chlorure de potassium dans la solution. . Le potentiel d'électrode de cette demi-cellule est déterminé par la réaction



et dépend de la concentration en chlorure. Dès lors, la concentration en KCl doit être spécifiée dans la description de l'électrode. À 25°C, le potentiel de l'électrode au calomel saturé versus l'électrode standard à hydrogène vaut + 0.244 V. La **figure II-3** montre une représentation de l'électrode au calomel saturée (ECS) et l'ECS du laboratoire.

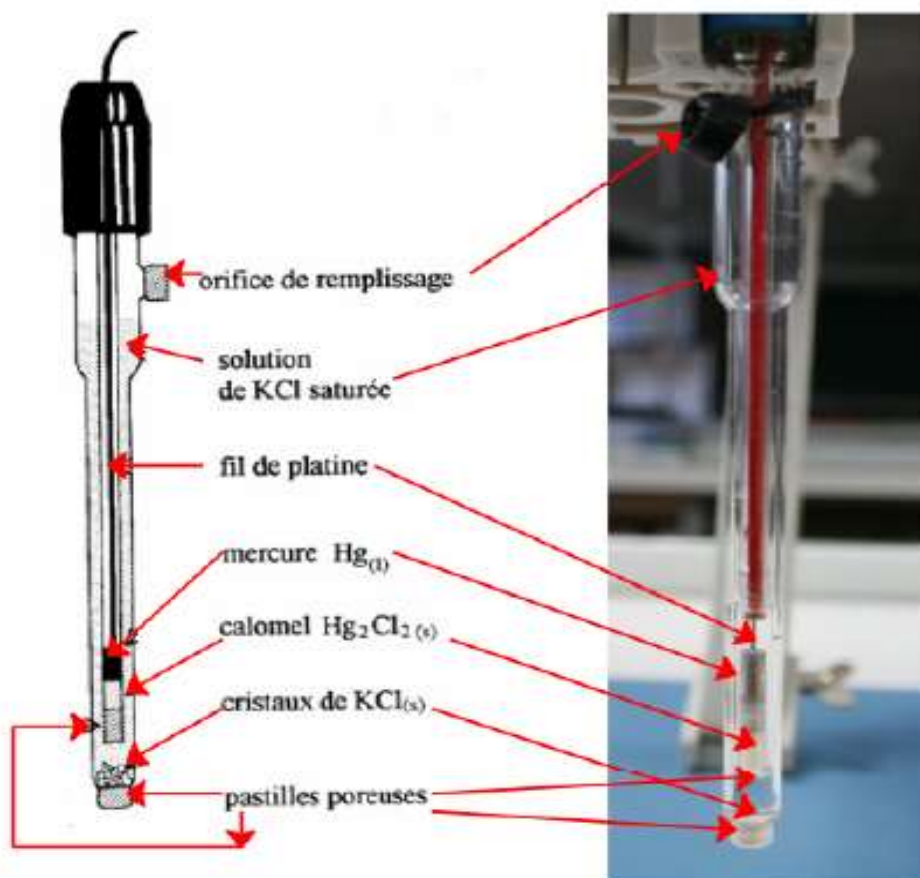
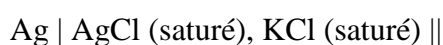


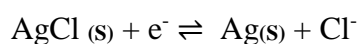
Figure II-3 Représentation de l'électrode au calomel saturée (ECS) et l'ECS du laboratoire.

3.3 L'électrode d'argent-chlorure d'argent

Un système analogue à l'électrode au calomel saturée est constitué par une électrode d'argent plongeant dans une solution saturée à la fois en chlorure de potassium et en chlorure d'argent (**figure II-4**).



Le potentiel d'électrode est déterminé par la demi-réaction



À 25°C, le potentiel de l'électrode d'argent-chlorure d'argent versus l'électrode standard à hydrogène vaut + 0.199 V.

Les électrodes d'argent-chlorure d'argent ont l'avantage de pouvoir être utilisées à des températures supérieures à 60°C, contrairement aux électrodes au calomel. D'autre part, les ions mercure réagissent avec moins de substances que les ions argent (qui peuvent réagir avec les protéines, par exemple). Ces réactions peuvent conduire à un colmatage de la jonction entre l'électrode et la solution d'analyte.



Figure II-4 Schéma d'une électrode d'argent-chlorure d'argent.

4 Électrodes indicatrices

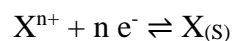
Une électrode indicatrice est une demi-cellule dont le potentiel varie de manière connue en fonction de l'activité de l'analyte. Il y'a trois types d'électrodes indicatrices : les métalliques, celles à membrane sélective et les transistors sélectifs à effet de champ.

4.1 Électrodes indicatrices métalliques

On classe habituellement les électrodes indicatrices métalliques en électrodes de première espèce, électrodes de deuxième espèce, et électrodes rédox inertes.

4.1.1 Électrodes de première espèce

Une électrode de première espèce est une électrode de métal pur qui est en équilibre direct avec son cation présent en solution. Une seule réaction est impliquée. Par exemple, l'équilibre entre un métal X et son cation X^{n+} s'écrit



$$\text{avec } E_{\text{ind}} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}}. \quad (2)$$

Où E_{ind} est le potentiel redox de l'électrode métallique et $a_{X^{n+}}$ l'activité de l'ion (soit approximativement sa concentration molaire, $[X^{n+}]$, en solution diluée).

On exprime souvent le potentiel de l'électrode indicatrice en termes de la fonction p du cation ($pX = -\log a_{X^{n+}}$). En combinant cette définition avec l'équation (2) on obtient

$$E_{\text{ind}} = E^0_{X^{n+}/X} + \frac{0.0592}{n} \log a_{X^{n+}} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0.0592}{n} pX \quad (3)$$

Exemples :

- 1) Une lame de cuivre qui plonge dans une solution de cuivre (II).

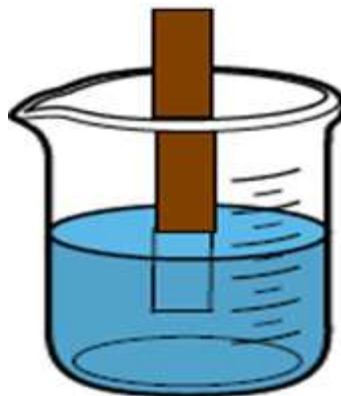


Figure II-5 Schéma d'une lame de cuivre dans une solution d'ions Cuivre.

- 2) Une électrode d'argent indicatrice de la concentration en ions Ag^+ de la solution figure ci-dessous :



Figure II-6 Électrode d'argent.

Les électrodes de première espèce ne sont pas souvent utilisées en analyse potentiométrique pour plusieurs raisons :

- ✓ Les électrodes métalliques ne sont pas très sélectives et répondent non seulement à leurs propres cations, mais aussi à d'autres cations plus facilement réductibles.
- ✓ Plusieurs électrodes métalliques, comme le zinc et le cadmium, ne peuvent être employées qu'en solution neutre ou basique parce qu'elles se dissolvent en présence d'acide.
- ✓ Certains métaux s'oxydent si facilement que leur utilisation se limite aux solutions préalablement désoxygénées.
- ✓ Certains métaux plus durs, comme le fer, le chrome, le cobalt et le nickel, n'ont pas des potentiels reproductibles.

Les seuls systèmes d'électrodes de première espèce utilisées en potentiométrie sont Ag/Ag^+ et $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ en solution neutre et Cu/Cu^{2+} , Zn/Zn^{2+} , Cd/Cd^{2+} , Bi/Bi^{3+} , Tl/Tl^+ et Pb/Pb^{2+} en solution désoxygénée.

4.1.2 Électrodes de deuxième espèce

Les métaux servent non seulement d'électrodes indicatrices pour leurs propres cations, mais répondent également aux activités des anions qui forment des précipités peu solubles ou des complexes stables avec ces cations. Les électrodes de deuxième type sont constituées par un métal en présence d'un sel peu soluble de ce métal et d'un sel dont l'anion est commun avec celui du sel peu soluble. L'électrode est sensible à l'activité de l'anion. Nous avons déjà rencontré de telles électrodes. Ce sont celles au calomel et à

l'argent-chlorure d'argent. Les électrodes de deuxième type sont sensibles à toute espèce qui par réaction chimique change l'activité de l'ion métallique. Par exemple, avec l'électrode Ag/AgCl, les ions CN^- , SCN^- , Br^- , I^- , S^{2-} , dont les produits de solubilité sont plus faibles que celui de AgCl, interfèrent. Les milieux fortement réducteurs et oxydants interfèrent également.

4.1.3 Électrodes métalliques inertes indicatrices de systèmes rédox

Plusieurs conducteurs relativement inertes tels que le platine (un fil, une plaque,...), l'or, le palladium et le carbone, répondent au potentiel du système rédox avec lequel ils sont en contact.

Exemples :

- 1) Le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant du cérium (III) et du cérium (IV) vaut :
$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

Une électrode de platine est une bonne électrode indicatrice pour les titrages impliquant des solutions étalons de cérium (IV).

- 2) Une électrode de platine qui plonge dans une solution contenant les formes oxydée et réduite du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (les ions de Fe^{2+} et Fe^{3+}).

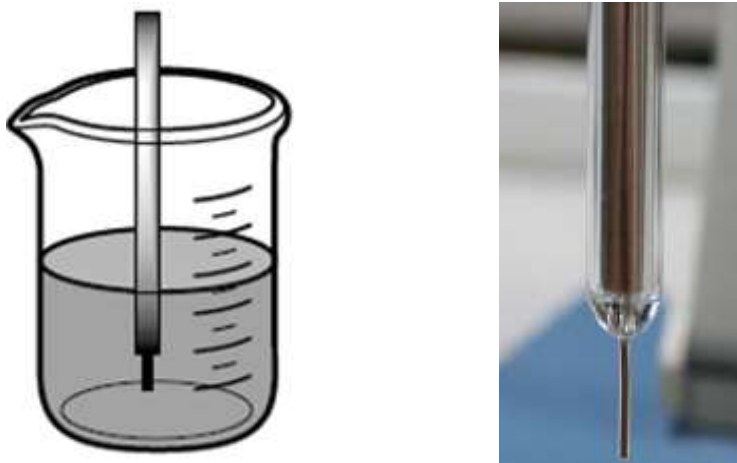


Figure II-7 Electrode de platine dans une solution contenant des ions Fer (II) et Fer (III).

4.2 Électrodes indicatrices à membrane

Depuis près d'un siècle, la méthode la plus commode pour déterminer le pH consiste à mesurer le potentiel qui se développe à travers une mince membrane de verre qui sépare deux solutions d'acidités différentes. Cette mesure est basée sur un phénomène mentionné pour la première fois en 1906 et étudié depuis lors de manière approfondie par de nombreux chercheurs. Il en résulte que l'on comprend assez bien la sensibilité et la sélectivité des membranes de verre vis-à-vis des ions H^+ . Cette compréhension a conduit au développement d'autres types de membranes qui répondent sélectivement à beaucoup d'autres ions.

La membrane d'une électrode est la composante la plus importante d'une électrode indicatrice car sa composition détermine la sélectivité de l'électrode. Les électrodes à membranes sont parfois appelées **électrodes de p-ion** parce que les données qu'elles permettent d'obtenir se présentent habituellement sous forme de fonction **p**, telles que pH, pCa ou pNO₃. La **figure II-8** suivante montre un schéma d'une électrode à membrane sélective.

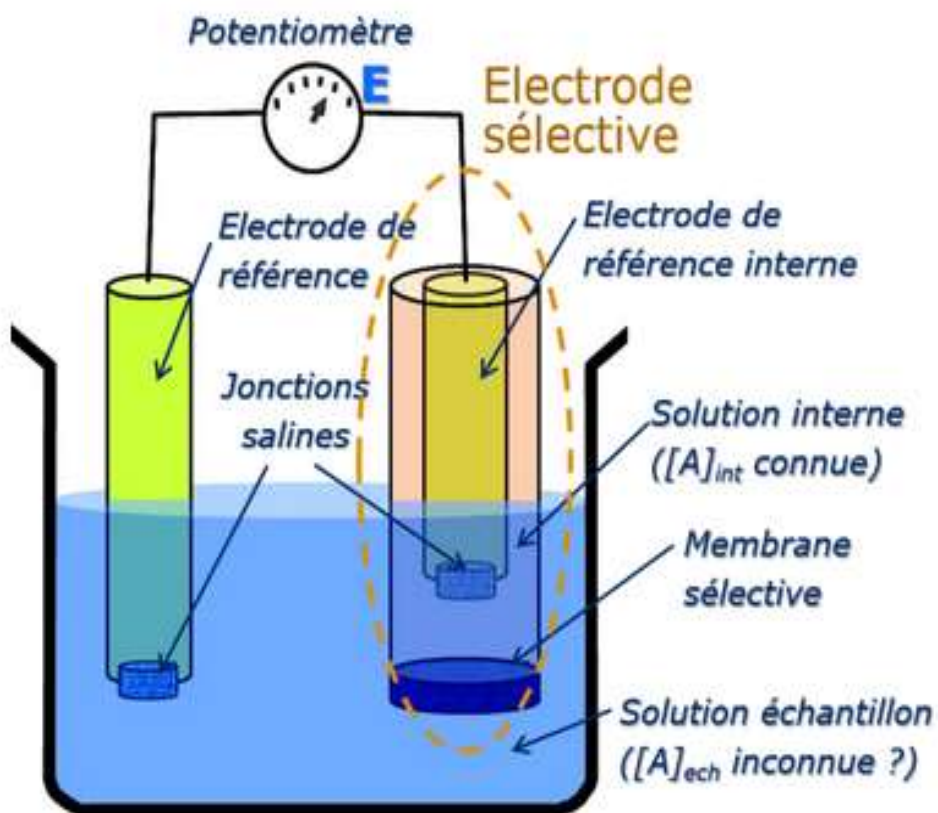


Figure II-8 Schéma d'une électrode à membrane sélective.

Exemple :

La **figure II-9** représente une cellule de mesure du pH constituée d'une électrode indicatrice de verre et d'une électrode de référence au calomel saturé, plongeant toutes deux dans une solution de pH inconnu. L'électrode indicatrice est constituée d'une mince membrane de verre sensible aux ions H^+ , qui est soudée à l'extrémité d'un tube en verre à paroi épaisse ou d'un tube en plastique. Ce tube contient un petit volume d'acide chlorhydrique dilué, saturé en chlorure d'argent. Un fil d'argent plongeant dans cette solution forme une électrode de référence **argent-chlorure d'argent** qui est connectée à la borne positive d'un voltmètre. L'électrode au calomel est connectée à l'autre borne.

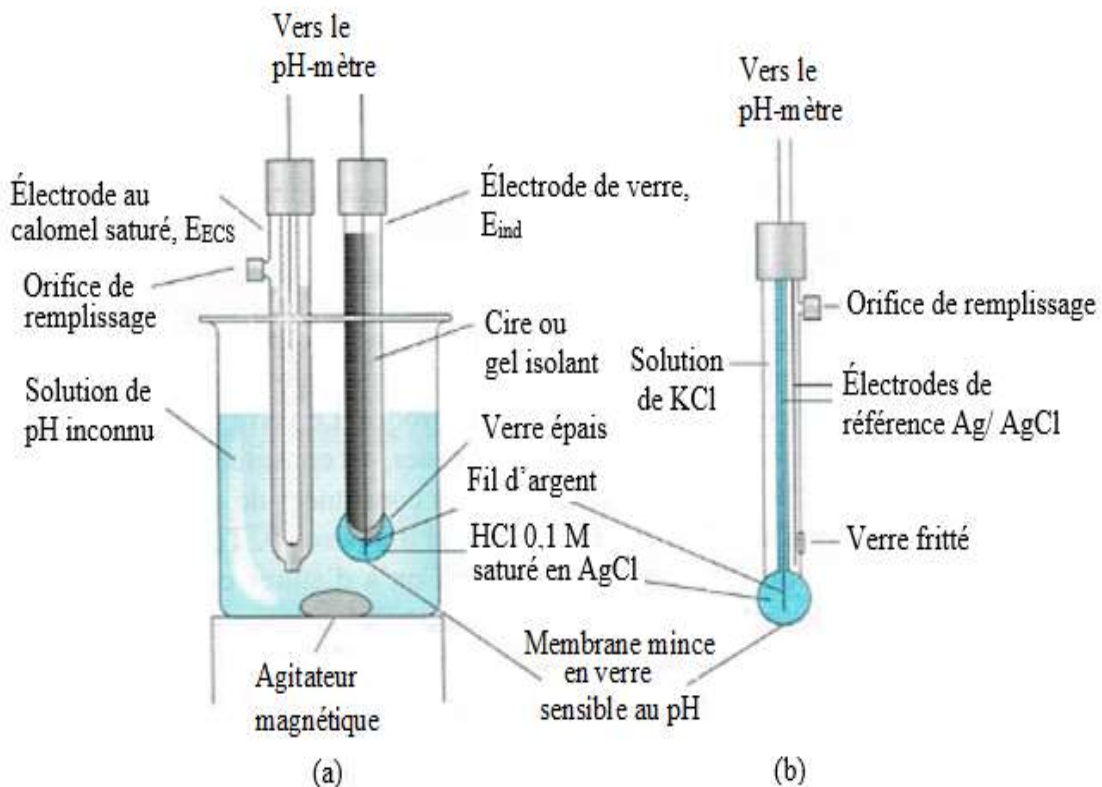
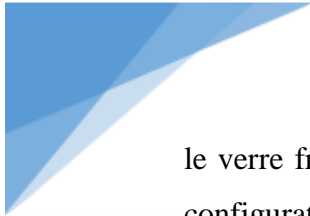


Figure II-9 Système d'électrodes pour la mesure de pH.

(a) Électrode de verre (indicatrice) et électrode au calomel saturé (référence) plongées dans une solution de pH inconnu. (b) Sonde combinée constituée d'une électrode indicatrice de verre et d'une électrode de référence argent-chlorure d'argent. Une deuxième électrode argent-chlorure d'argent sert de référence interne pour l'électrode de verre. Les deux électrodes sont concentriques, avec la référence interne au centre et la référence externe à l'extérieur. La référence est en contact avec la solution d'analyte via



le verre fritté ou un autre milieu poreux adéquat. Les sondes combinées constituent la configuration la plus courante des électrodes de verre et de référence pour mesurer le pH.

4.3 Transistors indicateurs d'ions à effet de champ (ISFET)

Le **transistor à effet de champ** de type MOSFET est un minuscule dispositif à semi-conducteur solide largement utilisé dans les ordinateurs et autres circuits électroniques comme commutateur de courant électrique. Un des problèmes qui se pose lors de l'utilisation de ce type de dispositif dans les circuits électroniques résulte de son extrême sensibilité aux impuretés ioniques superficielles, aussi l'industrie électronique a-t-elle consacré de gros investissements pour minimiser ou éliminer ce problème pour produire des transistors stables.

Des scientifiques ont tiré parti de la sensibilité des MOSFET aux impuretés ioniques superficielles en l'appliquant au dosage potentiométrique sélectif de divers ions. Ces études ont conduit au développement de plusieurs **transistors sélectifs à effet de champ** appelés **ISFET**.

Le **transistor sélectif à effet de champ** ou **ISFET**, est très semblable à un MOSFET à mode d'amplification à canaux de type n, tant du point de vue de sa construction que de son fonctionnement. Un **ISFET** ne diffère que par le fait que la variation de concentration des ions étudiés est à l'origine de la variation du potentiel de la grille qui contrôle la conductivité du canal. La surface indicatrice d'ions de l'**ISFET** est normalement sensible aux variations de pH, mais on peut rendre le dispositif sensible à d'autres espèces en recouvrant le nitrure de silicium avec un polymère contenant des molécules qui forment des complexes avec des espèces autres que l'ion H^+ . De plus, on peut construire plusieurs ISFET sur le même substrat, ce qui permet d'effectuer simultanément plusieurs mesures différentes. Tous ces ISFET peuvent détecter la même espèce pour améliorer l'exactitude et la fiabilité, ou bien chacun d'eux peut être recouvert d'un polymère différent, ce qui permet de doser simultanément plusieurs espèces différentes. Leur petite taille, leur réponse rapide par rapport aux électrodes de verre, et leur robustesse font penser que, pour de nombreuses applications, les ISFET sont véritablement les détecteurs d'ions du futur.

5 Application de la potentiométrie

La potentiométrie s'avère un outil précieux pour l'obtention de constantes physico-chimiques en solution, en particulier celle des potentiels standard, des constantes d'équilibre des réactions entre espèces présentes, des constantes de vitesse de réactions chimiques et électrochimiques. Plusieurs méthodes sont proposées. Les plus récentes font appel à des simulations de potentiels. Elles consistent à choisir les valeurs des constantes recherchées pour que les potentiels calculés avec elles soient dans la meilleure adéquation possible avec celles mesurées. Naturellement, les valeurs de potentiel mesurées doivent être exactes. L'adéquation est réalisée le plus souvent avec des procédés du type moindres carrés. L'intérêt que procure en l'occurrence l'obtention des courbes de titrage réside dans le fait que l'on bénéficie d'un maximum d'informations expérimentales, c'est-à-dire que l'on se sert de l'ensemble des points de la courbe. Ces déterminations ne peuvent être réalisées qu'à l'aide de moyens informatiques.

En effet, la potentiométrie fait partie des méthodes générales d'analyse inscrites dans la pharmacopée européenne. Citons donc :

- Les titrages par pH-métrie en milieu aqueux de solutions d'acides et de bases tels que celles d'acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, acétique, d'hydroxydes de sodium, de potassium, d'ammoniac. Un calibrage préalable différence de potentiel/pH permet d'obtenir directement les courbes de titrage « habituelles »
- Les titrages protométriques par potentiométrie en milieux non aqueux sont très pratiqués dans le domaine du médicament pour deux raisons essentielles, celle de solubilité et celle d'exaltation des forces acide ou basique. Le solvant le plus utilisé est l'acide acétique.

5.1 Mesures potentiométriques directes : Méthode d'étalonnage de l'électrode

Les mesures potentiométriques directes constituent une méthode rapide et commode qui permet de déterminer l'activité de nombreux cations et anions. Cette technique ne nécessite que la comparaison de la tension d'une cellule comprenant l'électrode indicatrice plongeant dans la solution inconnue, avec celle de l'électrode au contact d'une (ou des) solution(s) étalon(s) d'analyte de concentration connue. Les

mesures potentiométriques directes peuvent également être aisément adaptées aux situations qui nécessitent l'enregistrement continu et automatique de données analytiques.

Dans le cas des mesures potentiométriques directes, la tension développée par la cellule s'exprime en termes des potentiels produits par l'électrode indicatrice, l'électrode de référence et la jonction :

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} + E_j \quad (1)$$

- Pour le cation X^{n+} à 25°C, la réponse de l'électrode est de type Nernstien

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0.0592}{n} \text{pX} = L + \frac{0.0592}{n} \log a_X \quad (4)$$

où L est une constante et a_X l'activité du cation. Pour les électrodes indicatrices métalliques, L est habituellement le potentiel rédox standard. Pour les électrodes à membrane, L est la somme de plusieurs constantes, dont le potentiel d'asymétrie qui dépend du temps et dont la valeur est incertaine.

En combinant les équations (1) et (4), on obtient :

$$\text{pX} = -\log a_X = -\frac{E_{\text{cellule}} - (E_j - E_{\text{réf}} + L)}{\frac{0.0592}{n}} \quad (5)$$

Les termes constants entre parenthèses peuvent être combinés en une nouvelle constante K .

$$\text{pX} = -\log a_X = -\frac{E_{\text{cellule}} - K}{\frac{0.0592}{n}} = -\frac{n(E_{\text{cellule}} - K)}{0.0592} \quad (6)$$

- Pour un anion A^{n-} : le signe de l'équation (6) est inversé :

$$\text{pA} = \frac{E_{\text{cellule}} - K}{\frac{0.0592}{n}} = \frac{n(E_{\text{cellule}} - K)}{0.0592} \quad (7)$$

Toutes les méthodes potentiométriques directes sont basées sur les équations (6) et (7).

Lorsqu'on résout les deux équations par rapport à E_{cellule} on obtient pour les cations

$$E_{\text{cellule}} = K - \frac{0.0592}{n} \text{pX} \quad (8)$$

et pour les anions


$$E_{\text{cellule}} = K + \frac{0.0592}{n} \text{pA} \quad (9)$$

où n est la valeur absolue de la charge de l'ion.

- **Méthode d'étalonnage de l'électrode**

La constante K des équations (6) et (7) regroupe plusieurs constantes dont au moins une, le potentiel de jonction, ne peut être ni mesurée directement, ni calculée à partir de la théorie sans faire l'hypothèse. Avant de pouvoir utiliser ces équations pour déterminer pX ou pA , il faut donc évaluer K expérimentalement à l'aide d'une solution étalon de l'analyte.

La constante K des équations (6) et (7) se détermine en mesurant la tension de cellule E_{cellule} pour quelques solutions étalons de pX ou de pA connus. On admet ensuite que K reste constant lorsque l'étalon est remplacé par la solution d'analyte. Cet étalonnage s'effectue de préférence juste avant de déterminer le pX ou le pA inconnu.


La méthode d'étalonnage de l'électrode est simple, rapide et peut être appliquée au contrôle continu de pX ou de pA . Toutefois, l'exactitude reste limitée par l'incertitude sur le potentiel de jonction.

- **Méthode des additions connues**

La méthode des additions connues implique la mesure du potentiel de l'électrode avant et après l'addition d'un volume connu d'étalon à un volume déterminé de la solution d'analyte. On peut aussi effectuer des additions multiples. Souvent, on ajoute un excès d'électrolyte à la solution d'analyte avant la mesure afin d'éviter toute variation importante de la force ionique qui pourrait résulter de l'addition de l'étalon. Il faut aussi admettre que le potentiel de jonction reste identique lors des mesures.

5.2 Titrages potentiométriques

Un **titrage potentiométrique** implique la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume de titrant ajouté. L'information fournie par un titrage potentiométrique n'est pas la même que celle que l'on tire d'une mesure potentiométrique directe.



Les titrages potentiométriques fournissent des données plus fiables que les données résultant de titrages à l'aide d'indicateurs chimiques ; ils sont particulièrement utiles si la solution est colorée ou trouble, et pour détecter des espèces imprévues. Il existe plusieurs types de dosages potentiométriques :

- ✓ La potentiométrie à intensité nulle, à une électrode indicatrice ou à deux électrodes indicatrices de natures différentes.
- ✓ La potentiométrie à intensité constante non nulle, à une électrode indicatrice (et une électrode de référence) ou à deux électrodes indicatrices de même nature.

- **Principe**

Les titrages potentiométriques sont fondés sur le fait que le potentiel d'une électrode dite indicatrice parcourue par un courant constant qui peut être nul est fonction de l'activité (concentration) de la substance à laquelle elle est sensible.

Lors d'un titrage potentiométrique, il y a deux types de réactions à se produire :

- La réaction chimique de titrage. Elle met en œuvre, comme en titrimétrie usuelle des concentrations qui se situent dans le domaine 5×10^{-3} à 1 mol.L^{-1} . La réaction de titrage peut être de n'importe quel type de celles se réalisant en solution, acide-base, redox, de complexation et de précipitation ;
- Une ou plusieurs réactions électrochimiques indicatrice(s). La réaction électrochimique doit consommer des quantités négligeables de réactifs pour ne pas perturber la concentration à apprécier.

Un titrage potentiométrique consiste donc à enregistrer la différence de potentiel E qui existe entre l'électrode indicatrice trempant dans la solution à titrer et l'électrode de référence en fonction du volume de solution titrante ajouté. Une singularité de la courbe $E/$ (volume de solution titrante ajouté) permet de mettre en évidence le point équivalent. D'un strict point de vue pratique, le suivi d'un titrage par potentiométrie permet l'appréciation du point équivalent.

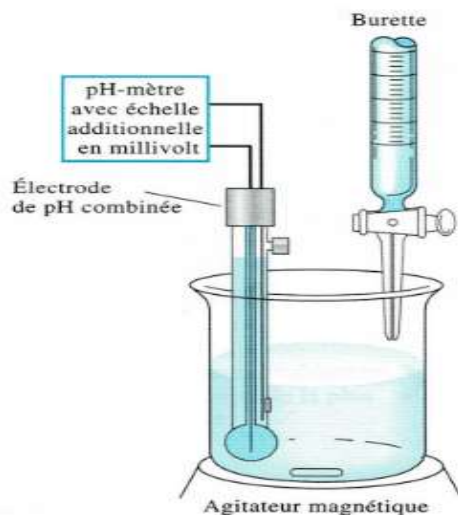
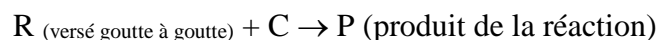


Figure II-10 Appareil de titrage potentiométrique

La **figure II-10** illustre l'appareillage permettant d'effectuer un titrage potentiométrique manuel. Son utilisation implique la mesure et l'enregistrement de la tension de cellule (en millivolts ou en unités de pH, selon le cas) après chaque addition de réactif. Les volumes ajoutés, relativement grands au début, sont diminués progressivement à mesure que l'on se rapproche du point de fin de titrage, qui est indiqué par de plus grandes variations de la réponse par unité de volume ajouté.

5.2.1 Les titrages avec précipitation

Dans tout dosage, on verse un réactif titrant **R** sur un corps à titrer **C**, la réaction s'écrit :

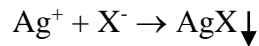


Cette réaction doit être totale (ou quasiment). Il est essentiel de pouvoir déterminer le moment où il n'y a plus de **C** ; la suite du **R** versé n'est plus impliquée dans cette réaction chimique.

La difficulté d'un dosage par précipitation tient au fait qu'il faut déterminer le moment où une goutte de réactif titrant ne provoque plus la formation d'un précipité. Si c'est généralement simple de voir la première goutte qui occasionne une précipitation, il n'est pas possible d'en détecter directement la dernière. Afin d'être en mesure de visualiser la fin de la précipitation, il existe plusieurs techniques. Parmi elles, on citera : la mesure d'une grandeur évoluant au cours du dosage (potentiel, pH...)

Exemple : Titration des ions Ag^+ par les ions halogénure

Il s'agit d'un dosage par précipitation. L'électrode indicatrice est un fil d'argent. L'électrode de référence peut être soit l'électrode au calomel soit celle à argent-chlorure d'argent. L'une ou l'autre doit être disposée à l'extérieur de l'enceinte de titrage du fait qu'elles contiennent des ions chlorure qui peuvent interférer avec les ions halogénure du titrant. La réaction de titrage est la suivante :



Le potentiel d'équilibre avant le point équivalent est donné par la relation :

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0.0592 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\text{ou } E_{\text{eq}} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0.0592 \log C_0 (1-x) \quad \text{avec } x = \frac{CV}{C_0V_0}$$

où V_0 est le volume initial de la solution à titrer et C_0 son titre (mol.L^{-1}), V le volume ajouté de la solution titrante de titre C et x est la fraction titrée.

Après le point équivalent ($x > 1$), la concentration en ions chlorure est $C_0 (x - 1)$ et celle des ions Ag^+ est obtenue *via* le produit de solubilité, soit :

$$[\text{Ag}^+] = K_s / C_0 (x - 1) \text{ et}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0.0592 \log K_s - \log C_0 (x - 1)$$

Ou d'une façon équivalente :

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{AgCl}_s/\text{Ag}_s, \text{Cl}^-)}^{0'} - \log C_0 (x - 1)$$

$$\text{avec } E_{(\text{AgCl}_s/\text{Ag}_s, \text{Cl}^-)}^{0'} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0.0592 \log K_s$$

Puisque l'on est alors en présence du système électrochimique $\text{AgCl}_s/\text{Ag}_s, \text{Cl}^-$.

Au point équivalent ($x = 1$), le potentiel d'équilibre ($i = 0$) varie brusquement à cause de la présence du terme $0.0592 \log K_s$ dû au changement de système électrochimique. Il ne cesse de décroître tout au long du titrage (**figure II-11**).

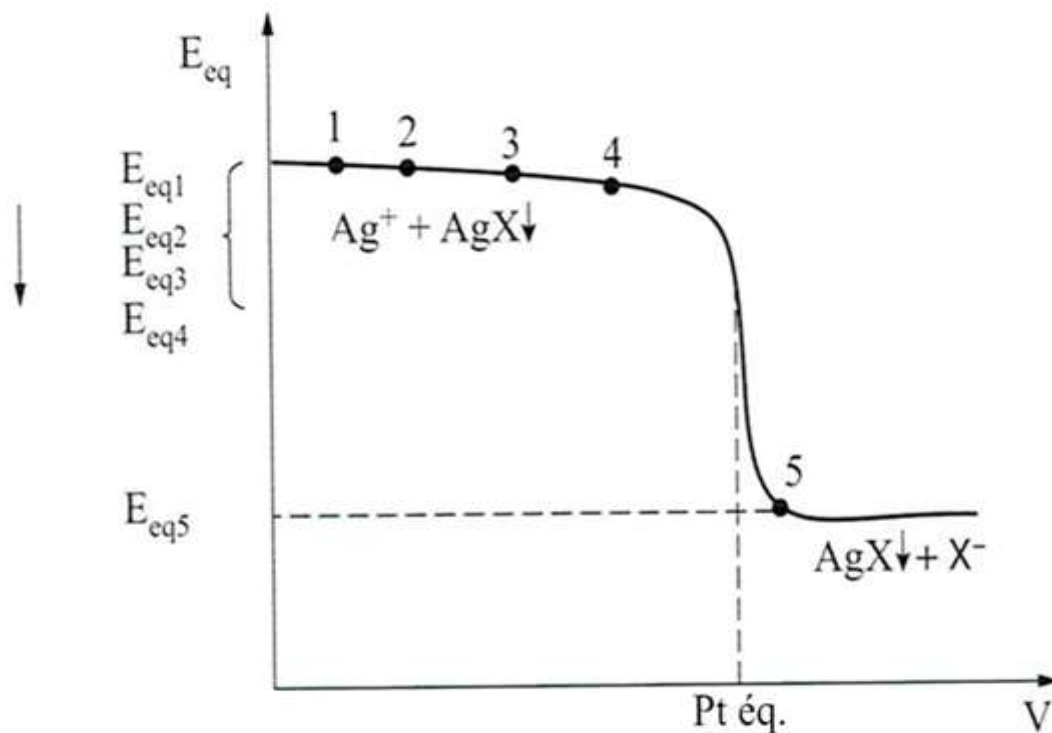


Figure II-11 Titrage des ions Ag^+ par les ions halogénure.

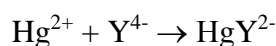
5.2.2 Les titrages par formation de complexe

Dans son principe, le dosage par complexation est identique au dosage par précipitation, à la différence près que le composé formé est soluble dans ces conditions.

La réaction de complexation mise en jeu pour le titrage doit être unique, c'est la raison pour laquelle les systèmes où ne peuvent se former qu'un seul complexe sont les plus souvent utilisés. Cette réaction doit être également quantitative et rapide. La fin de la réaction de titrage ou équivalence est le plus souvent déterminée à l'aide d'indicateurs colorés spécifiques. Ce sont généralement des couples ligand donneur de ligand, L'/ML' , dont les deux formes ont des teintes différentes. L'ion EDTA, Y^{4-} , donnant avec de très nombreux cations métalliques, des complexes dont la réaction de formation répond à ces critères, est souvent utilisé pour des titrages complexométriques.

Exemple : Titrage des ions mercurique par l'EDTA

Il s'agit ici d'une réaction de titrage par formation d'un complexe. La réaction de titrage est :



L'électrode indicatrice est l'électrode de mercure. L'analogie entre cet exemple et le précédent est très grande.

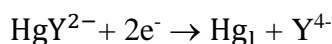
Avant le point équivalent, le potentiel d'équilibre est donné par la relation :

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_l)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_l]} \right]$$

ou, étant donné les conventions universellement adoptées pour les activités :

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_l)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}^{2+}]$$

Le potentiel d'équilibre diminue. À partir du point équivalent, on est en présence du système électrochimique $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}_l, \text{Y}^{4-}$:



$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}_l, \text{Y}^{4-})}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} \right] \text{ ou}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_l)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_D + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} \right]$$

Où K_D est la constante de dissociation de HgY^{2-} . Le potentiel d'équilibre diminue brusquement, eu égard à la présence du terme $\frac{RT}{2F} \ln K_D$ où la constante K_D possède une valeur très faible.

5.2.3 Les titrages acido-basiques

Les courbes expérimentales présentent souvent des valeurs de pH un peu décalées par rapport aux courbes théoriques parce qu'elles ont été calculées sur base de concentrations et non d'activités. Ce décalage n'a que peu d'effet sur la localisation du point de fin de titrage, et les titrages potentiométriques acido-basiques sont très utiles pour doser des acides polyfonctionnels et des mélanges d'acides. Il en va de même pour les bases.

On peut déterminer une valeur numérique approchée de la constante de dissociation d'un acide ou d'une base faible à partir des courbes de titrage potentiométrique. Cette grandeur peut être calculée à partir du pH en tout point de la courbe situé avant le point

d'équivalence, mais en pratique, le pH à la demi-équivalence convient le mieux. Dans ce cas,

$$[HA] = [A^-].$$

Dès lors,

$$K_a = \frac{[H_3O^{3+}][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+]$$

$$pK_a = pH$$

Une expression plus correcte de la constante de dissociation de HA est

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \gamma_{A^-} [A^-]}{\gamma_{HA} [HA]} \quad (10)$$

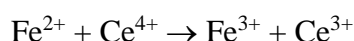
$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

5.2.4 Les titrages d'oxydoréduction

Pour détecter les points de fin de titrage d'oxydoréduction, on utilise habituellement une électrode indicatrice inerte de platine. Parfois, on utilise d'autres métaux inertes tels que l'argent, le palladium, l'or et le mercure. Les points de fin de titrage sont déterminés par les méthodes décrites (différentes méthodes de détermination du point d'inflexion) dans ce chapitre. Les valeurs numériques des produits de solubilité, des constantes de dissociation et des constantes de formation se déterminent aisément à partir de mesures des tensions de cellule. Un avantage important de cette méthode réside dans le fait que la mesure peut être effectuée sans affecter de manière appréciable les équilibres présents dans la solution.

Exemple : Titrage de l'ion ferreux par l'ion cérique

Du point de vue chimique, la réaction de titrage est :



Elle se fait à pH = 0 en milieu sulfurique pour éviter la polymérisation des sels de cérium. Dans ces conditions, les potentiels formels des deux couples sont $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,68 \text{ V}$; $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44 \text{ V}$. Il s'ensuit que la réaction de titrage peut être considérée comme complète, ce qui est indispensable pour que la réaction de titrage soit satisfaisante (constante d'équilibre de la réaction de titrage : $K \approx 10^{11.5}$). De plus elle est rapide.

De point de vue électrochimique, les électrodes utilisées sont celle de platine pour l'indicateur et celle au calomel pour la référence. Les deux systèmes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ sont rapides sur platine.

Soit x la fraction titrée. C'est le nombre de moles d'ions Ce^{4+} ajoutées en tout point du titrage rapporté au nombre de moles initial du titré Fe^{2+} . Si V_0 est le volume initial de la solution à titrer et C_0 son titre (mol. L^{-1}) en fer ferreux, V le volume ajouté de la solution titrante de titre C :

$$x = \frac{CV}{C_0V_0}$$

L'enregistrement obtenu est le diagramme $E_{\text{eq}}/f(x)$ où E_{eq} est la différence de potentiel mesurée entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence. On note qu'il s'agit du potentiel d'équilibre puisque l'intensité est nulle.

L'enregistrement obtenu est représenté **figure II-12**.

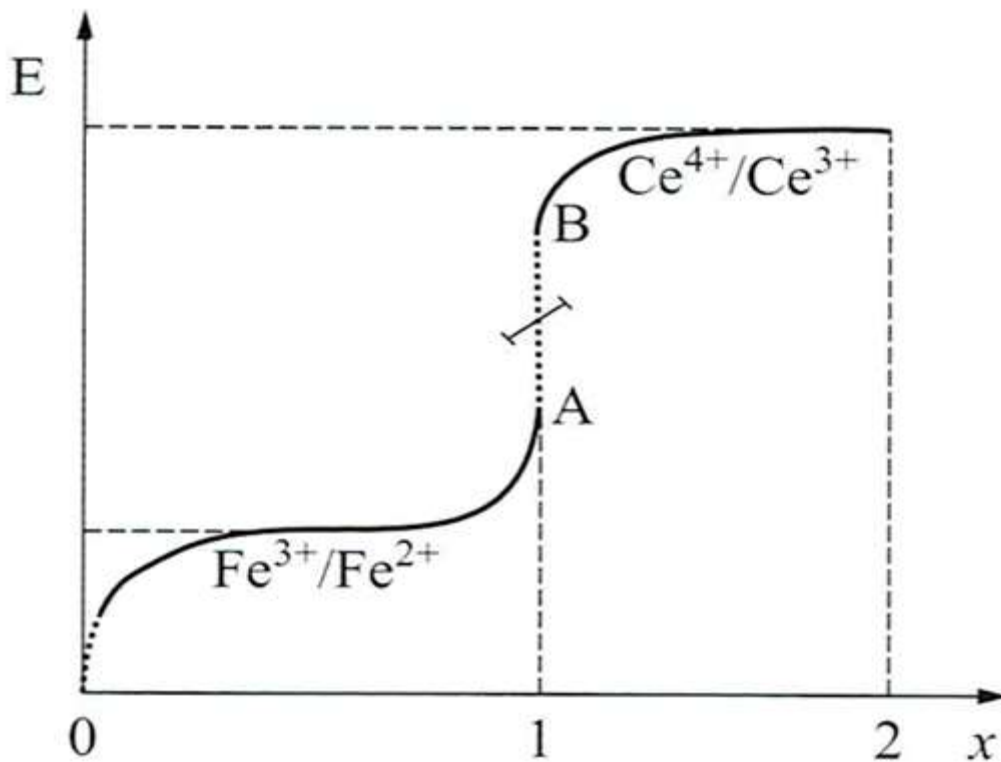


Figure II-12 Courbe titrage potentiométrique de Fe^{2+} par Ce^{4+} .

La courbe de titrage s'explique de la façon suivante :

Pour $x = 0$, le potentiel est mal défini.

Pour $0 < x < 1$, c'est-à-dire jusqu'au point équivalent non compris, le potentiel est bien défini, comme le montre la relation de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Puisque par hypothèse il reste du fer ferreux et puisqu'il s'est formé du fer ferrique (en même temps que de cérium céreux en quantité équivalente) en vertu de la réaction chimique de titrage. En introduisant la fraction titrée, il vient :

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_0 x$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = C_0 x$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_0 (1 - x)$$

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0 - 0.0592 \log \left[\frac{(1-x)}{x} \right]$$

Pour $x = \frac{1}{2}$ (demi-neutralisation), $E_{\text{eq}} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0$. Aux alentours de cette valeur, le potentiel n'augmente que très faiblement. C'est la zone de tampon de potentiel qui est une conséquence du comportement de la fonction mathématique $\log \left[\frac{(1-x)}{x} \right]$.

Au point équivalent ($x = 1$), étant donné que la réaction de titrage est complète, on peut considérer que les seules espèces électroactives présentes sont Fe^{3+} qui est réductible et Ce^{3+} qui est oxydable. Elles appartiennent à deux systèmes redox différents. L'équation de Nernst peut s'écrire aussi bien en fonction du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qu'en fonction du système $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ car il n'y a qu'une seule solution qui ne possède qu'un seul potentiel. Les deux expressions de l'équation de Nernst montrent que le potentiel d'équilibre n'est pas défini :

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0 - 0.0592 \log \left(\frac{0}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})}^0 - 0.0592 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{0} \right)$$

Il est étonnant, à première vue, que la méthode se solde par une incertitude sur la valeur du potentiel d'équilibre au point équivalent que l'on cherche précisément à mettre en évidence par la mesure des potentiels. En fait, au point équivalent, on est en présence d'un potentiel mixte peu stable. Rappelons que le potentiel au point équivalent est calculable dans le cas présent par la formule

$$E = \left\{ \frac{E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + E^0_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}}{2} \right\}$$

Après le point équivalent ($x > 1$), les deux espèces Ce^{3+} et Ce^{4+} sont présentes ainsi que Fe^{3+} . Les concentrations sont les suivantes :

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] = 1 C_0 \text{ et } [Ce^{4+}] = (x - 1) C_0$$

L'équation de Nernst :

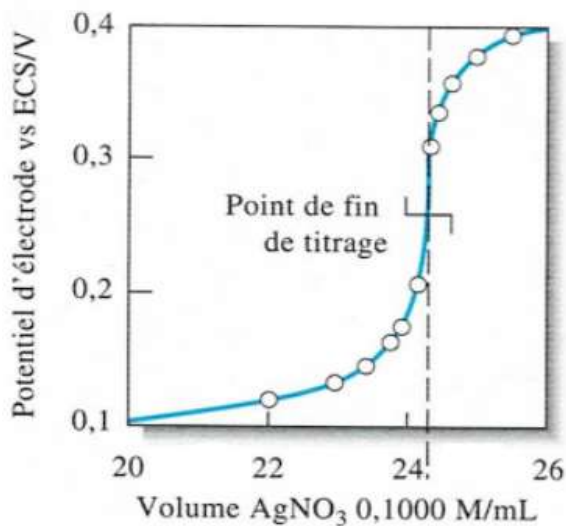
$$E_{eq} = E^0_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})} - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

montre que le potentiel est de nouveau bien défini. Il croît avec l'addition du sel cérique.

5.2.5 Différentes méthodes de détermination du point d'inflexion

On peut utiliser plusieurs méthodes pour déterminer un point de fin de titrage potentiométrique.

- La plus directe consiste à tracer un graphique du potentiel en fonction du volume de réactif ($E = f(V_{\text{de réactif titrant}})$).



On estime visuellement le point d'inflexion de la courbe et on le prend comme point de fin de titrage

Figure II-13 Courbe de titrage.

- Une deuxième manière de détecter le point de fin de titrage consiste à calculer la variation de potentiel $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ par unité de volume titrant, c'est-à-dire la dérivée première de la courbe de titrage. Si la courbe de titrage est symétrique, le point de

pende maximale coïncide avec le point d'équivalence. Pour les courbes de titrage asymétriques que l'on observe lorsque les demi-réactions du titrant et de l'analyte comptent des nombres d'électrons différents, il se produit une petite erreur de titrage si l'on utilise le point de pente maximale.

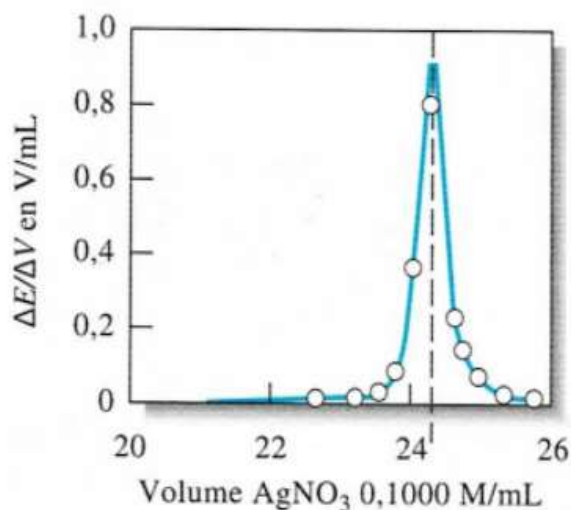


Figure II-14 Courbe de la dérivée première.

- La **figure II-15** indique que la dérivée seconde des données change de signe au point d'inflexion. Cette variation est utilisée comme signal analytique dans certains titrateurs automatiques.

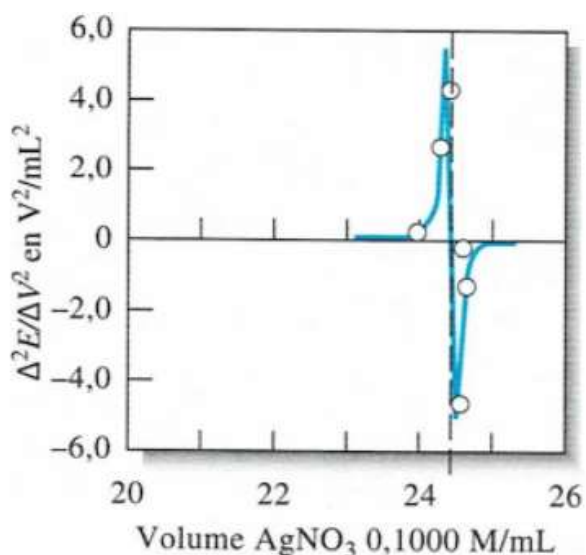


Figure II-15 Courbe de la dérivée seconde.

Le point où la dérivée seconde passe par zéro est le point d'inflexion que l'on prend comme point de fin de titrage, et on peut localiser ce point avec beaucoup de précision.

Chapitre III : Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques

1 Introduction

L'électrogravimétrie et la coulométrie sont des méthodes apparentées dans lesquelles on effectue une électrolyse assez longtemps pour oxyder ou réduire quantitativement l'analyte en un produit de composition connue. L'électrogravimétrie a pour but de déterminer la quantité d'analyte présent en le transformant par électrolyse en un produit que l'on pèse après qu'il se soit déposé sur l'une des électrodes. En coulométrie, on détermine la quantité d'analyte en mesurant la quantité d'électricité requise pour le faire passer totalement à son nouvel état d'oxydation.

L'électrogravimétrie et la coulométrie sont relativement sensibles et se situent parmi les méthodes les plus exactes et précises dont disposent les chimistes. Ces méthodes ne nécessitent aucun étalonnage préalable, parce que la relation entre la quantité mesurée et la concentration de l'analyte peut être obtenue sur les seules bases de la théorie et des valeurs des masses atomiques.

2 L'effet du courant sur la tension de cellule

Lorsqu'on fait passer un courant dans une cellule électrochimique, la tension de la cellule n'est plus simplement égale à la différence entre les potentiels des deux électrodes calculés par l'équation de Nernst. Dans une cellule d'électrolyse, deux paramètres supplémentaires, la **chute ohmique** et la **polarisation**, nécessitent l'application d'une tension supérieure à la valeur thermodynamique.

2.1 La chute ohmique (ou potentiel ohmique)

Comme les conducteurs métalliques, les cellules électrochimiques résistent au passage du courant en vertu de la loi d'Ohm : le produit de la résistance **R** en ohms (Ω) de la cellule par le courant **i** en ampères (A) constitue la **chute ohmique** ou le **potentiel ohmique** de la cellule. Pour faire apparaître un courant de **- i** ampères dans cette cellule, il faut lui appliquer une tension $E_{\text{appliquée}}$ qui est **iR** volts plus négative que la tension thermodynamique E_{cellule} . En d'autres termes

$$E_{\text{appliquée}} = E_{\text{cellule}} + iR \quad (1)$$

Notez que $E_{\text{appliquée}}$, E_{cellule} et i sont ici tous négatifs.

Habituellement, on essaie de minimiser la chute ohmique dans la cellule en ayant une très faible résistance de cellule (solution à force ionique élevée) ou en utilisant une **cellule à trois électrodes** dans laquelle le courant passe entre l'électrode de travail et une **électrode auxiliaire**, ou **contre électrode**. Avec ce dispositif, il ne passe qu'une très petite partie du courant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ce qui minimise la chute ohmique.

2.2 Les effets de polarisation

Si l'on tire le courant de l'équation (1), on obtient

$$i = \frac{E_{\text{cellule}} - E_{\text{appliquée}}}{R} = -\frac{E_{\text{cellule}}}{R} + \frac{E_{\text{appliquée}}}{R}$$

Notez que le graphique du courant passant dans une cellule d'électrolyse en fonction de la tension appliquée doit être une droite dont la pente vaut l'inverse de la résistance, $-1/R$, et l'ordonnée à l'origine est égale à E_{cellule}/R .

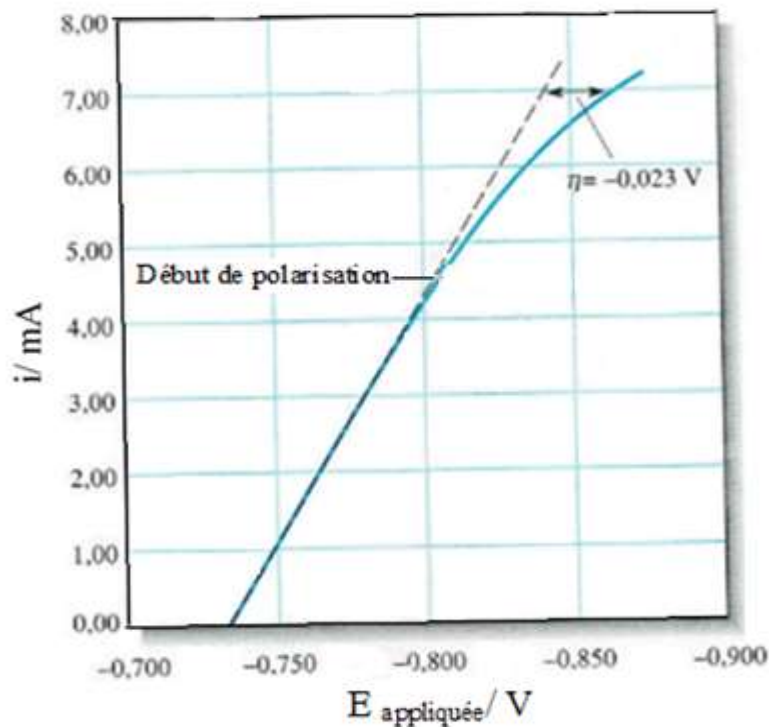



Figure III-1 Courbe expérimentale courant-tension pour une cellule d'électrolyse



La ligne discontinue (**figure III-1**) est la courbe théorique en l'absence de polarisation. La surtension η est la différence de potentiel entre la courbe théorique et la courbe expérimentale, pour un courant donné. Elle croît avec le courant.

Le terme de **polarisation** correspond à l'écart entre la tension de cellule et la valeur prédite par l'équation de Nernst. Les cellules qui présentent un comportement non linéaire sont dites polarisées et leur degré de polarisation est mesuré par la **surtension η** indiquée sur le graphique. Notez que cette polarisation nécessite l'application d'une tension $E_{\text{appliquée}}$ plus élevée que la valeur théorique pour obtenir un courant d'intensité donnée. Pour une cellule affectée d'une surtension, l'équation **(1)** devient donc

$$E_{\text{appliquée}} = E_{\text{cellule}} + iR + \eta \quad (2)$$

Dans le cas considéré, i est négatif. Il en va donc de même pour iR et η .

La polarisation est un phénomène qui peut affecter soit l'une, soit les deux électrodes d'une cellule. Le degré de polarisation d'une électrode est très variable. Dans certains cas, il est pratiquement nul ; mais il peut parfois être tellement important que le courant traversant la cellule cesse de dépendre du potentiel. Dans ces conditions, on dit que la polarisation est totale. Les phénomènes de polarisation se classent en deux catégories : **polarisation de concentration** et **polarisation cinétique**.

2.2.1 La polarisation de concentration

La polarisation de concentration résulte de la vitesse finie de transport de matière de la solution à la surface de l'électrode.

La polarisation de concentration se manifeste lorsque les espèces réactives arrivent trop lentement à la surface de l'électrode ou lorsque les produits ne quittent pas la surface de l'électrode à une vitesse suffisante pour maintenir le courant constant. Lorsque cela se produit, le courant est limité à des valeurs inférieures à celles que prévoit l'équation **(1)**.

Les réactifs sont transportés vers la surface d'une électrode par trois mécanismes : (1) **la diffusion**, (2) **la migration** et (3) **la convection**. Les produits quittent la surface de l'électrode par les mêmes mécanismes.

(1) **La diffusion** : La diffusion est le déplacement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de concentration. C'est un processus par lequel des ions ou des molécules se déplacent d'une zone concentrée d'une solution vers une zone plus diluée.

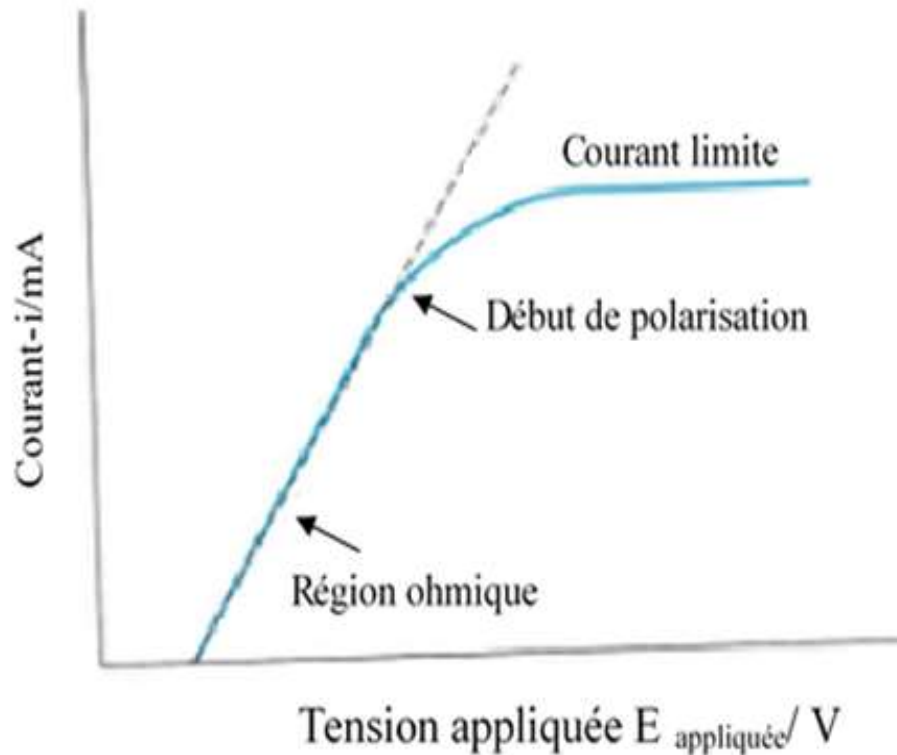


Figure III-2 Courbe courant-tension pour une électrolyse.

La **figure III-2** présente la courbe courant-tension pour une électrolyse montrant la région linéaire ou ohmique, le début de polarisation et le plateau du courant limite. Dans la région du courant limite, on dit que l'électrode est complètement polarisée, puisqu'on peut modifier largement son potentiel sans modifier le courant

(2) **La migration** : le processus électrostatique par lequel des ions se déplacent sous l'action d'un champ électrique s'appelle la **migration**. Ce processus, schématisé sur la **figure III-3** est la cause principale du transport de matière au sein de la solution en l'absence d'agitation.

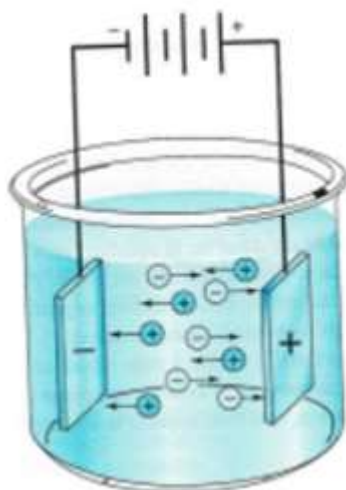


Figure III-3 Mouvement des ions à travers une solution à cause de l'attraction électrostatique entre les ions et les électrodes.

(3) **La convection** : est le transport d'ions ou de molécules dans la solution sous l'effet d'une agitation forcée, d'une vibration ou de gradients de densité.

2.2.2 La polarisation cinétique ou polarisation d'activation

Lorsqu'il y a polarisation cinétique, la valeur du courant est limitée par la vitesse d'une ou des deux réactions d'électrode, c'est-à-dire par la vitesse de transfert électronique entre les réactifs et les électrodes. Pour compenser la polarisation cinétique, il faut appliquer une tension supplémentaire, ou surtension, pour vaincre l'énergie d'activation liée à ce processus.

La polarisation cinétique se rencontre le plus souvent quand le réactif ou le produit dans une cellule électrochimique est un gaz.

3 Les méthodes d'analyse électrogravimétriques

L'électrodéposition a été utilisée pendant plus d'un siècle pour doser divers métaux par voie gravimétrique. Dans la plupart des cas, le métal est déposé sur une cathode de platine tarée, et l'on détermine l'augmentation de masse. Certaines méthodes utilisent des dépôts anodiques, comme le dosage du plomb sous forme de dioxyde de

plomb sur le platine ou le dosage du chlorure sous forme de chlorure d'argent sur une électrode d'argent.

Il y a deux types de méthodes électrogravimétriques. Dans l'un, on n'exerce aucun contrôle du potentiel de l'électrode de travail et on maintient la tension appliquée à la cellule à une valeur plus ou moins constante, telle que l'électrolyse se termine en un temps raisonnable. L'autre type est la **méthode à potentiel contrôlé**, appelée aussi **méthode potentiostatique**.

3.1 L'électrogravimétrie sans contrôle du potentiel

Les méthodes électrolytiques où l'on n'essaie pas de contrôler le potentiel de l'électrode de travail utilisent un appareillage simple et peu coûteux, et ne demandent que peu d'attention de l'expérimentateur. Dans ces méthodes, la tension appliquée à la cellule n'est pas maintenue constante au cours de l'électrolyse. En pratique, l'électrolyse à tension contrôlée ne s'utilise que pour séparer les cations plus facilement réductibles que l'ion H^+ ou l'ion nitrate. Bien qu'elle soit limitée par son manque de sélectivité, l'électrolyse sans contrôle du potentiel d'électrode connaît plusieurs applications pratiques importantes. Le tableau suivant présente les principaux analytes qui sont couramment dosés par cette méthode.

Quelques applications de l'électrogravimétrie sans contrôle du potentiel				
Analyte	Pesé sous forme de	Cathode	Anode	Milieu
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Solution alcaline de CN^-
Br^-	AgBr (sur l'anode)	Pt	Ag	
Cd^{2+}	Cd	Cu sur Pt	Pt	Solution alcaline de CN^-
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	Solution de H_2SO_4/HNO_3
Mn^{2+}	MnO_2 (sur l'anode)	Pt	disque de Pt	Solution de $HCOOH/HCOONa$
Ni^{2+}	Ni	Cu sur Pt	Pt	Solution ammoniacale
Pb^{2+}	PbO_2 (sur l'anode)	Pt	Pt	Solution de HNO_3 concentré
Zn^{2+}	Zn	Cu sur Pt	Pt	Solution acide de citrate

3.2 L'électrogravimétrie en régime potentiostatique

Dans la discussion suivante, on admet que l'électrode de travail est une cathode sur laquelle un analyte se dépose sous forme métallique. Cependant, les principes peuvent être étendus au cas des anodes où se forment par oxydation des dépôts non métalliques. Le dosage de Br^- par formation de AgBr et de Mn^{2+} par formation de MnO_2 sont des exemples de dépôts anodiques.

En effet, si la polarisation de concentration à la cathode n'est pas contrôlée, le potentiel de cette électrode dérive au point que la coréduction des autres espèces présentes survient avant que l'analyte ne soit complètement déposé. Il est possible d'éviter une telle dérive en utilisant un système à trois électrodes.

La méthode potentiostatique est un outil efficace pour séparer et doser des espèces métalliques dont les potentiels standard ne diffèrent que de quelques dixièmes de volt. Cette technique est surtout attrayante avec des potentiostats contrôlés par ordinateur, car elle ne demande que peu de temps pour l'analyse complète.

4 Les méthodes d'analyse coulométriques

Les méthodes coulométriques sont basées sur la mesure de la quantité d'électricité (la charge) nécessaire pour modifier quantitativement l'état d'oxydation de l'analyte.

Les méthodes gravimétriques et coulométriques présentent le même avantage : la constante de proportionnalité entre la quantité mesurée et la masse d'analyte est tirée de constantes physiques connues avec exactitude, ce qui élimine la nécessité de recourir à des étalons. Les méthodes coulométriques sont aussi exactes que les gravimétries et les volumétries conventionnelles. De plus, elles peuvent être facilement automatisées.

4.1 Détermination de la charge électrique

La charge électrique est la base des autres grandeurs électriques, le courant, la tension et la puissance. Par définition, la charge d'un électron vaut 1.6022×10^{-19} coulombs (C). Un débit de charge de 1 coulomb par second définit un courant de **1** ampère (A). Le coulomb est donc la charge transportée par un courant de **1** ampère pendant **1** seconde. La charge **Q** qui résulte du passage d'un courant constant de **i** ampères pendant **t** secondes vaut


$$Q = it \quad (3)$$

Si le courant i est variable, la charge est donnée par l'intégrale

$$Q = \int_0^t i \, dt \quad (4)$$

Le faraday (F) est la charge qui correspond à **1 mole** d'électrons, soit 6.022×10^{23} électrons. Puisque chaque électron a une charge de 1.6022×10^{-19} C, le faraday vaut 96485 C.

La loi de Faraday relie le nombre de moles d'analyte n_A à la charge Q

$$n_A = \frac{Q}{nF} \quad (5)$$

Où n est le nombre de moles d'électrons dans la demi-réaction de l'analyte.


4.2 Rendement du courant

Une condition fondamentale commune à toutes les méthodes coulométriques est une efficacité du courant de 100% ; en d'autres termes, chaque faraday d'électricité doit entraîner la modification chimique d'un équivalent d'analyte. Le rendement du courant mesure le rapport entre le nombre de faradays dépensés et le nombre de moles de réactif transformées par réduction (ou oxydation) à l'électrode de travail.

4.3 La coulométrie à potentiel contrôlé

On a développé deux méthodes qui sont basées sur la mesure de la quantité de charge : la **coulométrie potentiostatique (à potentiel contrôlé)** et la **coulométrie à intensité constante**, ou titrimétrie coulométrique. La méthode potentiostatique s'effectue comme les méthodes gravimétriques à potentiel contrôlé, en maintenant le potentiel de l'électrode de travail constant par rapport à une électrode de référence durant toute l'électrolyse telle que seul l'analyte contribue au transfert de charges à travers l'interface électrode-solution. La charge requise pour transformer l'analyte en son produit de réaction est alors déterminée en enregistrant et en intégrant la courbe courant-temps pendant l'électrolyse.

La méthode coulométrique à potentiel contrôlé est applicable au dosage de plus de 55 éléments dans des composés inorganiques. Le mercure est une cathode très



répandue sur laquelle on a décrit le dépôt de plus de 25 métaux. La méthode est très employée dans le domaine de l'énergie nucléaire pour doser l'uranium et le plutonium avec peu d'interférences.

Les méthodes coulométriques à potentiel contrôlé permettent également le dosage (et la synthèse) électrolytique de composés organiques.

4.4 Les titrages coulométriques

Les titrages coulométriques s'effectuent à l'aide d'un générateur de courant constant appelé **ampérostat** ou **galvanostat** qui détecte les éventuelles variations de courant et y répond en modifiant la tension appliquée à la cellule pour que le courant soit ramené à sa valeur nominale. En raison de l'appauvrissement local en analyte, on ne peut maintenir le courant à 100% de rendement qu'en ajoutant un grand excès d'un réactif auxiliaire qui est réduit (ou oxydé) à l'électrode pour donner un produit qui réagit instantanément avec l'analyte. Tout comme leurs équivalents volumétriques, les titrages coulométriques requièrent que l'on puisse déterminer la fin de la réaction entre l'analyte et le réactif.

- **Principe**


Soit une solution contenant un corps à doser A. on veut le titrer au moyen d'un réactif B qui réagit sur A selon :



Au lieu d'introduire progressivement le réactif titrant B dans la solution, on le prépare « in situ » par électrolyse, par exemple par oxydation d'une substance C :



On place la substance C dans la solution contenant A, et on introduit l'ensemble dans l'un des compartiments d'une cellule d'électrolyse où plongeant les électrodes convenables. En fermant le circuit d'électrolyse, C pourra être oxydé en produisant B selon (7) et B réagira sur A. La réaction (6) sera achevée après un temps raisonnable si le courant d'électrolyse est suffisamment intense (électrode de grande surface). Comme en coulométrie directe, le rendement de conversion de la quantité d'électricité consommée ou quantité de réactif préparé doit être de 100 %.



On peut opérer à intensité ou potentiel constant. Cependant, la détermination de la quantité d'électricité étant plus facile lorsque l'électrolyse a lieu à intensité constante, on se place en général dans les conditions où l'électrolyse à intensité constante est possible. La quantité de réactif ajoutée est alors proportionnelle au temps d'électrolyse. Le nombre de moles de réactifs consommées vaut $i_{(t=0)} \Delta t / nF$. Il suffit donc de mesurer le temps d'électrolyse Δt au moyen d'un chronomètre.

La mise en évidence de la fin de la réaction chimique est réalisable en utilisant les méthodes usuelles des titrages volumétriques comme les indicateurs colorés, la potentiométrie, l'ampérométrie, etc...

Chapitre IV : Les méthodes voltampérométriques

1 Introduction

Le terme voltampérométrie se rapporte à un ensemble de méthodes électro-analytiques dans lesquelles on acquiert des informations sur l'analyte en mesurant le courant dans une cellule électrochimique en fonction du potentiel appliqué. On obtient ces informations dans des conditions qui favorisent la polarisation d'une petite électrode indicatrice, ou de travail.

2 Généralités sur la méthode voltampérométrique

Les méthodes voltampérométriques sont basées sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode de petite surface.

La méthode voltampérométrique de dosage consiste à appliquer une différence de potentiel variable entre une électrode de référence (par exemple. Ag/AgCl) et une électrode indicatrice, souvent appelée électrode de travail au contact de laquelle va se produire une réaction de type $Ox + ne^- \rightarrow Red$ (ou l'inverse). Lorsque le potentiel de l'électrode de travail atteint une valeur telle qu'une espèce (le dépolarisant) présente dans la solution étudiée, est réduite ou oxydée, l'intensité qui passe dans le circuit extérieur à cette cellule comprenant les deux électrodes croît brusquement. Dans la pratique, afin qu'aucun courant ne transite par l'électrode de référence, on utilise un montage comportant une troisième électrode appelée l'électrode auxiliaire, en métal noble ou en carbone et un électrolyte inerte (électrolyte support) pour rendre le milieu conducteur. La microélectrolyse ainsi réalisée pendant le dosage est de courte durée.

En résumé, en réalisant un balayage en tension, croissante ou décroissante, sur une plage où on attend la réduction ou l'oxydation du (ou des) analytes recherchés, on obtient une courbe intensité-potentiel, $I = f(E)$, ou **voltampérogramme**, qui va permettre d'identifier les espèces concernées et de calculer leurs concentrations. Cette électrolyse ne modifie pas de manière appréciable les concentrations des analytes dans le volume de la solution.

- **Un électrolyte support** est un sel ajouté en excès à la solution d'analyte. Habituellement, c'est un sel de métal alcalin qui ne réagit pas à l'électrode de travail dans le domaine de potentiel utilisé pour doser l'analyte. Le sel réduit les effets de la migration et abaisse la résistance de la solution.
- **L'électrode de travail** est l'électrode où l'analyte est oxydé ou réduit. On contrôle la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant d'électrolyse passe entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire (ou contre-électrode).
- **L'électrode auxiliaire** n'exerce aucun effet direct sur la réaction survenant à l'électrode de travail. Elle ne sert qu'à boucler le circuit électrique.

3 La voltampérométrie à balayage linéaire

3.1 La voltampérométrie hydrodynamique

La voltampérométrie hydrodynamique est un type de voltampérométrie où la solution d'analyte est continuellement agitée.

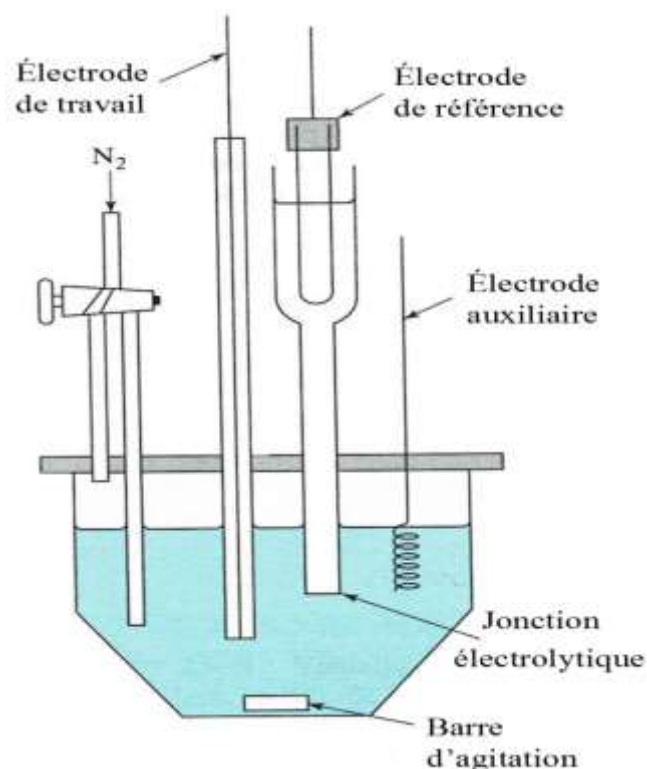



Figure IV-1 Cellule à trois électrodes pour la voltampérométrie hydrodynamique.



La **figure IV-1** montre une cellule de voltampérométrie hydrodynamique où l'on agite la solution avec un simple agitateur magnétique.

Au cours d'une électrolyse, l'apport de réactif à la surface d'une électrode est régi par trois mécanismes : (1) la migration causée par l'action d'un champ électrique, (2) la convection résultant de l'agitation d'ensemble du milieu et (3) la diffusion due aux différences de concentration entre le film de liquide à la surface de l'électrode et le cœur de la solution. En voltampérométrie, on minimise l'effet de la migration en ajoutant un excès d'un électrolyte support inactif. Lorsque la concentration de cet électrolyte support est de 50 à 100 fois supérieure à celle de l'analyte, la fraction du courant total transportée par l'analyte (pour autant qu'il soit chargé) tend vers zéro, de sorte que la migration n'influence plus la valeur du courant limite.

Les utilisations courantes de la voltampérométrie hydrodynamique comprennent

- 1) La détection et le dosage d'espèces chimiques à la sortie de colonnes chromatographiques ou d'appareils à injection dans un flux continu ;
- 2) Le dosage de routine de l'oxygène et de certaines molécules d'intérêt biochimique telles que le glucose, le lactose et le sucrose ;
- 3) La détection des points de fin de titrage coulométriques et volumétriques ;
- 4) L'étude fondamentale des processus électrochimiques.

3.2 Les voltampérogrammes

La **figure IV-2** montre un voltampérogramme à balayage linéaire pour une électrolyse avec agitation impliquant la réduction d'un analyte **A** en un produit **P** à une électrode à film de mercure. L'électrode de travail est connectée à la borne négative du générateur de rampe de sorte que les potentiels appliqués sont de signe négatif, tout comme les courants.

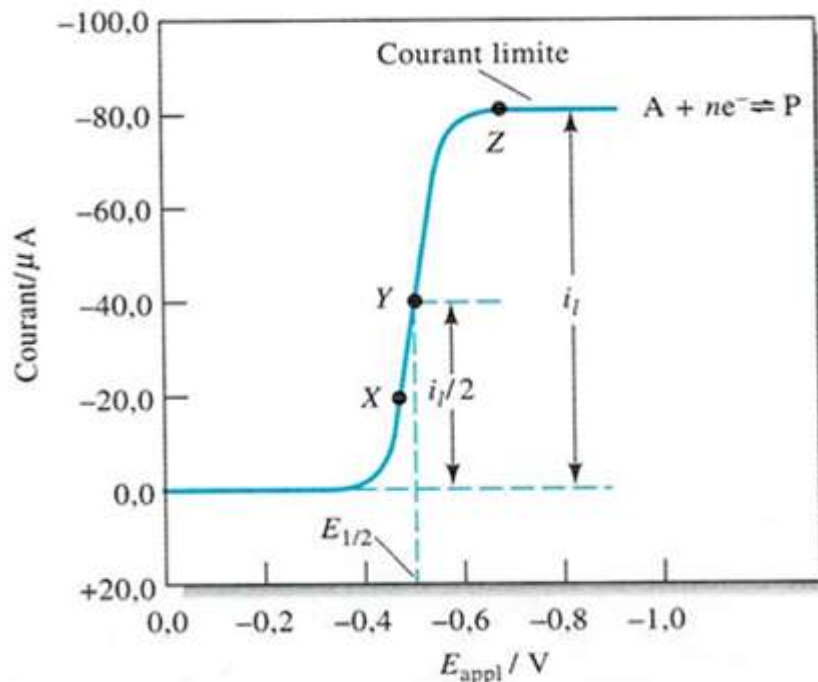


Figure IV-2 Voltampérométrie à balayage linéaire.

La demi-réaction à l'électrode de travail est la réaction réversible




Pour simplifier l'écriture, on a omis les charges de A et de P.

Le voltampérométrie obtenue lors d'un balayage en potentiel lent (quelques millivolts par seconde) est une courbe sigmoïdale (en forme S) que l'on appelle **vague voltampérométrique**. Le courant constant au-delà de la montée (point Z de la **figure IV-2**) est appelé le **courant limite** i_l car il est limité par la vitesse maximale à laquelle le réactif peut être amené à la surface de l'électrode par les processus de transport de matière. En général, le courant limite est directement proportionnel à la concentration du réactif et on peut écrire

$$i_l = k c_A \quad (1)$$

Où c_A est la concentration de l'analyte et k est une constante. La voltampérométrie quantitative à balayage linéaire est basée sur cette relation.

Le potentiel pour lequel le courant est égal à la moitié de sa valeur limite est appelé **le potentiel de demi-vague** et est représenté par le symbole $E_{1/2}$. Après correction pour le potentiel d'électrode de référence (0.242 V pour une électrode au calomel saturé), le



potentiel de demi-vague dépend du potentiel standard de la demi-réaction mais n'est pas nécessairement identique à lui. Les potentiels de demi-vague sont souvent utilisés pour identifier les constituants d'une solution.

3.3 Les courants voltampérométriques

En tout point de l'électrolyse, le courant dont on vient de discuter est corrélé à la vitesse de transport de **A** de la frontière externe de la couche de diffusion jusqu'à la surface de l'électrode. Puisque le produit de l'électrolyse **P** quitte la surface de l'électrode par diffusion et est finalement évacué par convection, il faut un courant constant pour maintenir les concentrations superficielles requises par l'équation de Nernst. Toutefois, la convection assure un apport constant de **A** à la limite externe de la couche de diffusion. C'est pourquoi il en résulte un courant stationnaire qui est déterminé par le potentiel appliqué. Ce courant est une mesure quantitative de la vitesse d'arrivée de **A** à la surface de l'électrode, et cette vitesse est donnée par $\partial c_A / \partial x$, où x est la distance à la surface de l'électrode. On réalise ainsi un état stationnaire dont le profil est fonction du potentiel appliqué.

L'équation du courant i requis pour produire des gradients est la suivante

$$i = nFAD_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Où n est le nombre de moles d'électrons par mole d'analyte, F est le faraday, A est l'aire de l'électrode en cm^2 , D_A est le coefficient de diffusion de **A** en cm^2s^{-1} , c_A est la concentration en **A** en mol cm^{-3} et $\partial c_A / \partial x$ est la pente de la partie initiale des profils de concentration de la **figure IV-3**.

La **figure IV-3** représente les profils de concentration de **A** et **P** aux trois potentiels **X**, **Y**, et **Z** de la **figure IV-2**.

Sur la **figure IV-3-a**, la solution est divisée en deux régions. L'une correspond au cœur de solution et comprend les zones d'écoulement laminaire et turbulent, où le transport de matière s'effectue par convection mécanique induite par l'agitateur. La concentration de **A** dans toute cette région est égale à c_A , alors que c_P est pratiquement nul. La seconde région est la couche de diffusion de Nernst, qui est directement adjacente à la surface de l'électrode et a une épaisseur δ . À l'intérieur de la couche statique de

diffusion, le transport de matière s'effectue uniquement par diffusion, tout comme dans la solution non agitée.

Au potentiel X, la concentration d'équilibre de A à la surface de l'électrode est réduite à environ 80% de sa valeur initiale, alors que la concentration d'équilibre de P a augmenté d'une quantité équivalente, soit $c_P^0 = c_A - c_A^0$. Au potentiel Y, qui est le potentiel de demi-vague, les concentrations des deux espèces à la surface sont approximativement les mêmes et valent $\frac{c_A}{2}$. Enfin, au potentiel Z et au-delà, la concentration superficielle de A tend vers zéro alors que celle de P tend vers c_A . Ainsi aux potentiels plus négatifs que Z, pratiquement tous les ions A qui atteignent l'électrode Y sont instantanément réduits en P. Comme le montre la figure **IV-3-b**, aux potentiels supérieurs à Z, la concentration de P dans la couche superficielle reste constante et égale à $c_P^0 = c_A$ à cause de la diffusion de P vers la région agitée.

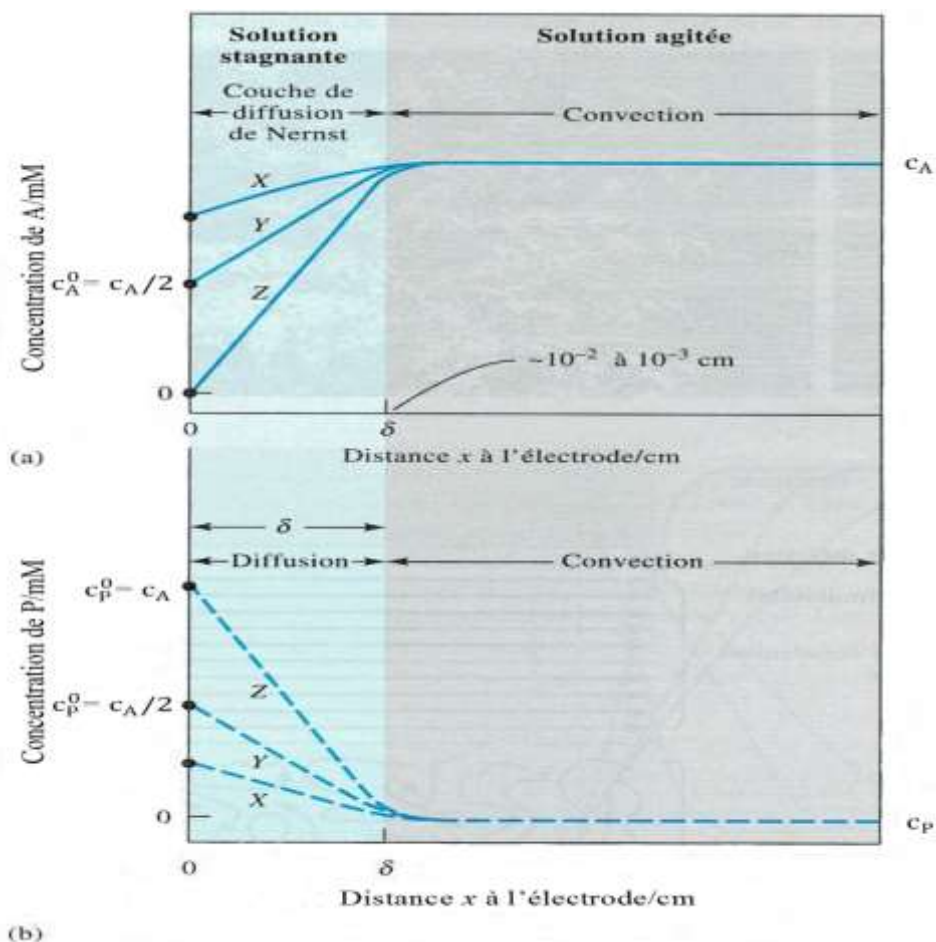


Figure IV-3 Profils des concentrations à l'interface électrode-solution pendant l'électrolyse $A + n e^- \rightleftharpoons P$ dans une solution de A sous agitation.

Quand l'approximation des pentes montrés dans la **figure IV-3-a** (l'approximation des pentes à $(c_A - c_A^0)/\delta$) est valable, l'équation (2) se réduit à

$$\mathbf{i} = \frac{nFAD_A}{\delta}(c_A - c_A^0) \quad (3)$$

Cette dernière équation montre que, à mesure que c_A^0 diminue à potentiel appliqué croissant, le courant augmente en valeur absolue jusqu'à ce que cette concentration tende vers zéro, point à partir duquel le courant devient constant et indépendant du potentiel appliqué. Dès lors, lorsque $c_A^0 \rightarrow 0$, le courant atteint sa valeur limite \mathbf{i} et l'équation (3) se simplifie en

$$|\mathbf{i}_l| = \frac{nFAD_A}{\delta} c_A \quad (4)$$

Cette dérivation est basée sur un modèle très simplifié de la couche de diffusion, dans la mesure où l'interface entre la couche mobile et la couche stationnaire est considérée comme une frontière abrupte où cesse le transport par convection et où commence le transport par diffusion. Ce modèle simplifié fournit toutefois une approximation raisonnable de la relation entre le courant et les paramètres dont il dépend.

3.4 Voltampérogrammes de mélanges de réactifs

En général, les espèces électroactives d'un mélange se comportent indépendamment l'une de l'autre à l'électrode. Le voltampérogramme d'un mélange est donc simplement la somme des vagues des composants individuels. La **figure IV-4** représente les voltampérogrammes de mélanges à deux constituants. Les potentiels de demi-vague des deux réactifs diffèrent d'environ 0.1 V dans la courbe A et d'environ 0.2 V dans la courbe B. Un seul voltampérogramme peut suffire pour analyser quantitativement deux ou plusieurs espèces à condition que la différence entre les potentiels de demi-vague successifs soit suffisante pour permettre l'évaluation des courants limites de diffusion individuels. Pour séparer les différentes espèces, il faut généralement une différence de 0.1 à 0.2 V si l'espèce la plus réductible subit une réduction à 2 électrons, et 0.3 V si la première réduction est un processus à 1 électron.

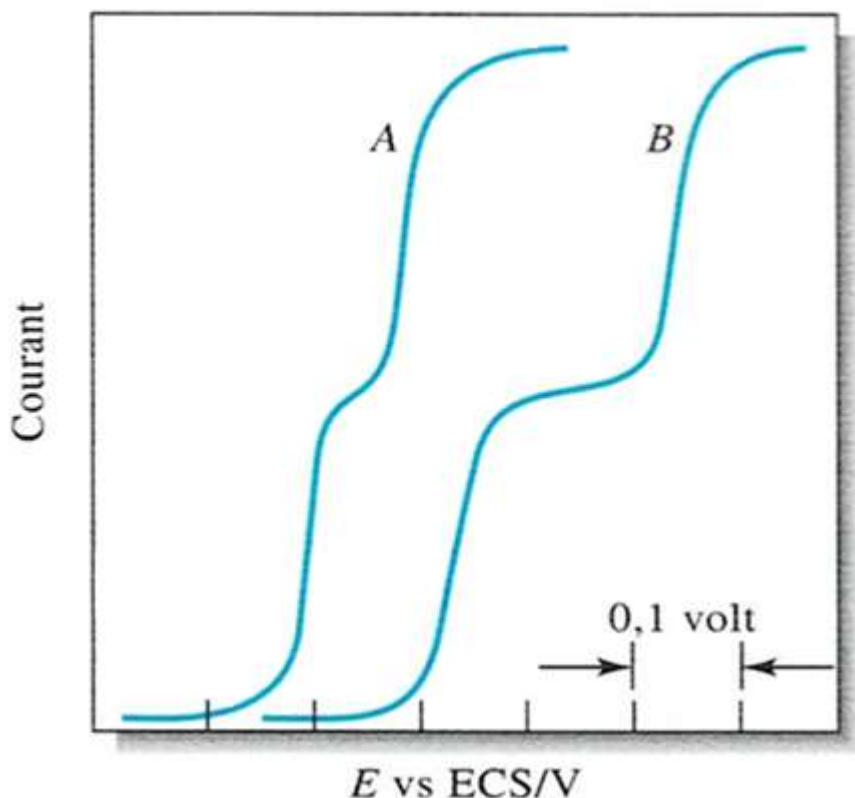


Figure IV-4 Voltampérogrammes de mélanges à deux constituants.

3.5 Voltampérogrammes mixtes

En voltampérométrie, on peut rencontrer des vagues anodiques aussi bien que des vagues cathodiques. Un exemple de vague anodique est illustré par la courbe A de la **figure IV-5** pour laquelle la réaction d'électrode est l'oxydation du fer (II) en fer (III) en présence d'ions citrate. Au-delà d'environ +0.1 V (vs ECS), on observe un courant limite qui est dû à la demi-réaction



Lorsqu'on rend le potentiel moins positif, ce courant anodique diminue ; à environ -0.02 V, le courant devient nul parce que l'oxydation du fer (II) a cessé.

La courbe C représente le voltampérogramme d'une solution de fer (III) dans le même milieu. Dans ce cas, on observe une vague cathodique qui résulte de la réduction de fer (III) en fer (II). Le potentiel de demi-vague est identique à celui de la vague anodique, ce qui indique que l'oxydation et la réduction des ions fer sont parfaitement réversibles à l'électrode de travail.

La courbe B est le voltampérogramme d'un mélange équimolaire de fer (II) et de fer (III). La partie de la courbe sous la droite de courant nul correspond à l'oxydation de fer (II) tandis que la partie supérieure de la courbe est due à la réduction du fer (III).

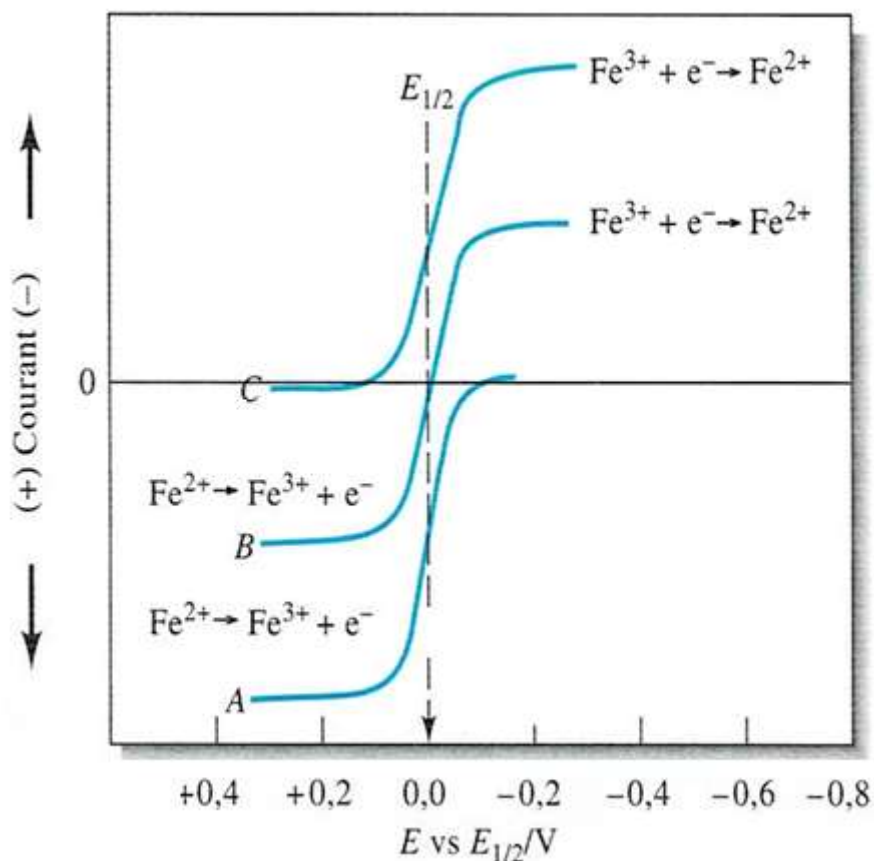


Figure IV-5 Comportement voltampérométrique du fer (II) et du fer (III) en milieu citrate.

3.6 La polarographie

On désigne par le terme **polarographie**, l'ensemble des techniques voltampérométriques utilisant une électrode à goutte de mercure (EGM). La polarographie se distingue des autres méthodes voltampérométriques, non par la forme du signal imposé à l'électrode, mais par la nature de l'électrode elle-même. C'est une méthode indicatrice en régime stationnaire utilisant les courbes intensité-potential tracées sur une électrode à gouttes de mercure. Le transport en solution des espèces électroactives sur mercure est dû à la diffusion. Dans les conditions de la polarographie :

- Les potentiels de demi-vague sont caractéristiques de la substance électroactive, d'où possibilité d'analyse qualitative ;
- La hauteur des paliers est proportionnelle aux concentrations de ces substances, d'où possibilité d'analyse quantitative.

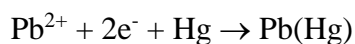
La méthode est rapide et permet d'analyse de très faibles quantités de substance, jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol. L⁻¹. Non seulement la plupart des cations inorganiques usuels en sont justiciables mais c'est aussi le cas de nombreuses substances organiques.

❖ Courants polarographiques

Dans une cellule contenant une électrode à goutte de tombante, le courant subit des fluctuations périodiques dont la fréquence correspond à celle de la chute de la goutte. Lorsqu'une goutte se détache du capillaire, le courant tombe à zéro, comme le montre la **figure IV-6**. Il augmente ensuite graduellement en valeur absolue à mesure que croît la nouvelle goutte. On mesure généralement le courant de diffusion au maximum des fluctuations de courant. Comme le montrent les droites de la **figure IV-6**, quelques polarographes actuels ont un filtre électronique qui permet de déterminer le courant maximum ou moyen si le temps de chute t est reproductible. Notez l'effet des gouttes irrégulières sur la partie supérieure de la courbe, probablement à cause des vibrations de l'appareil.

❖ Polarogrammes

La **figure IV-6** montre le polarogramme d'une solution 1.0 M en KCl et $3 \cdot 10^{-4}$ M en ions plomb. La vague polarographique résulte de la réaction



où Pb(Hg) représente le plomb métallique dissous dans le mercure sous forme d'amalgame. La forte augmentation de courant qui débute vers -1.2 V dans le polarogramme est due à la réduction des ions H⁺ pour former de l'hydrogène. Si l'on examine le polarogramme à gauche de la vague, on observe dans la cellule un faible courant, appelé **courant résiduel**, même en l'absence de réduction d'ions plomb.

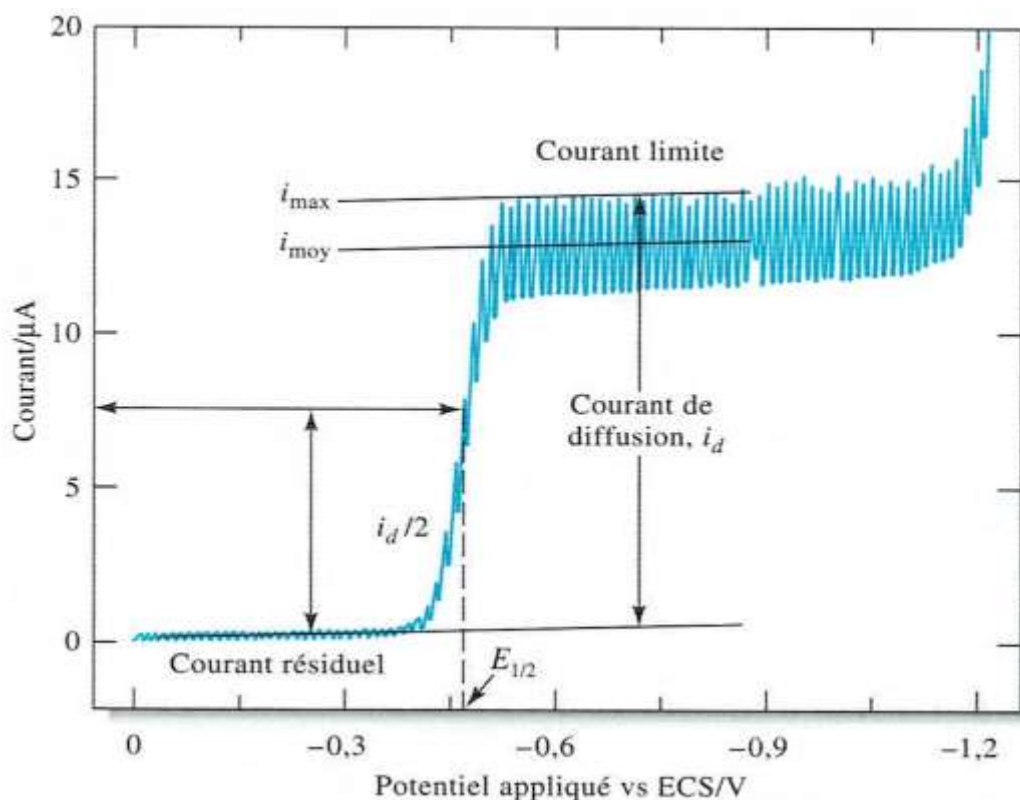


Figure IV-6 Polarogramme d'une solution 1 M en KCl et $3 \cdot 10^{-4}$ M en Pb^{2+} .

La droite tracée sur le courant résiduel est extrapolée à droite sous la vague polarographique. Cette extrapolation permet de déterminer le **courant de diffusion**, comme on le voit sur la **figure IV-6**.

Comme en voltampérométrie hydrodynamique, on observe des courants limites parce que la valeur du courant est limitée par la vitesse à laquelle l'analyte peut atteindre la surface de l'électrode. Toutefois, en polarographie, le seul mécanisme de transport de matière est la diffusion. C'est pourquoi les courants limites polarographiques sont appelés **courants limites de diffusion** et symbolisés par i_d . Comme le montre la **figure IV-6**, le courant limite de diffusion est égal à la différence entre le courant limite et le courant résiduel. Le courant limite de diffusion est directement proportionnel à la concentration de l'analyte en cœur de solution.

Le courant résiduel (**figure IV-7**) a deux composantes. La première est liée à la réduction ou l'oxydation de traces d'impuretés qui sont presque inévitablement présentes dans le blanc. Ces contributions proviennent des petites quantités d'oxygène dissous, d'ions de métaux lourds et de diverses impuretés présentes dans l'eau distillée et dans le sel utilisé comme électrolyte support.

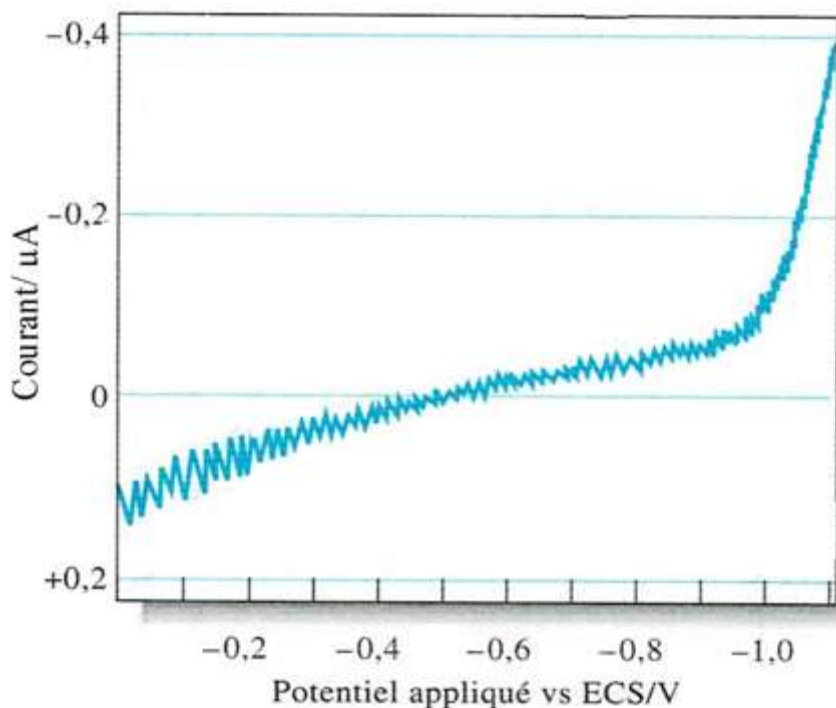


Figure IV-7 Courbe du courant résiduel en milieu HCl 0.1 M.

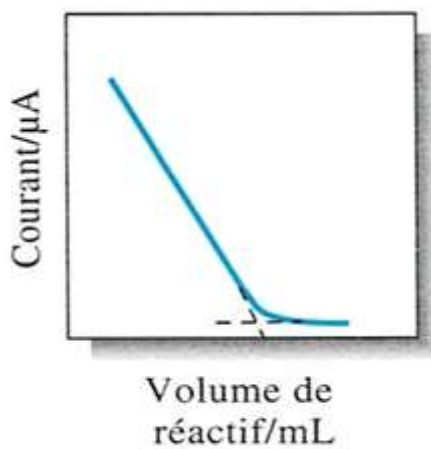
La seconde composante du courant résiduel est le **courant de charge** ou **courant capacitif** qui résulte d'un flux d'électrons qui charge les gouttes de mercure par rapport à la solution, ce courant pouvant être négatif ou positif.

4 Titrages ampérométriques

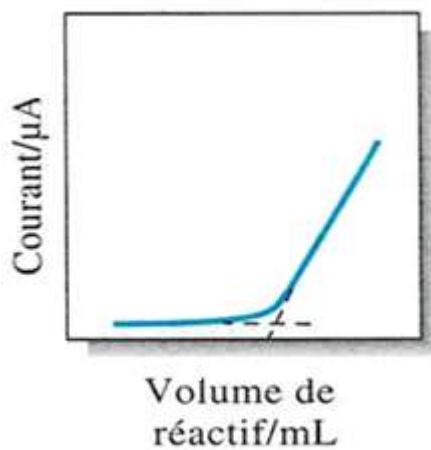
Le terme ampérométrie signifie la mesure des intensités. Usuellement toutefois, en chimie analytique, l'ampérométrie désigne les méthodes de titrage dans lesquelles le point équivalent est mis en évidence à l'aide d'une mesure d'intensité.

On peut employer la voltampérométrie hydrodynamique pour déterminer le point d'équivalence de titrages, à condition qu'au moins un des réactifs ou des produits de la réaction impliquée soit oxydé ou réduit à une électrode de travail. Dans ce cas, on opère à un potentiel fixé dans le domaine du courant limite, et on mesure le courant en fonction du volume de réactif (ou du temps si le réactif est généré par un processus coulométrique à courant constant). Les graphiques obtenus sont constitués de deux portions de droite dont les pentes diffèrent de part et d'autre du point d'équivalence ; le point de fin de

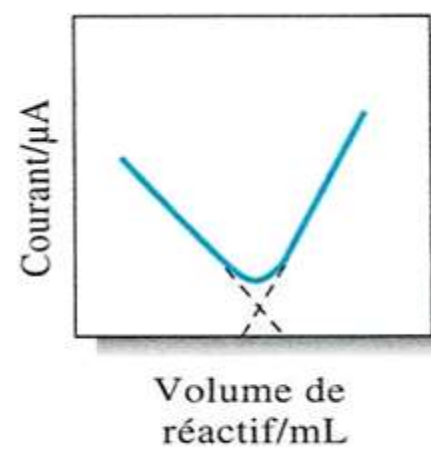
titrage est déterminé par l'intersection de ces droites extrapolées. Les courbes de titrage ampérométriques ont l'une des allures montrées sur la **figure IV-8**.



(a)



(b)



(c)

Figure IV-8 Exemples de courbes de titrage ampérométrique.

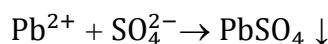
La courbe **a** de la **figure IV-8** correspond à un titrage où seul l'analyte réagit à l'électrode. La **figure IV-8-b** est caractéristique d'un titrage où c'est l'agent titrant qui est le seul à réagir. La **figure IV-8-c** correspond à un titrage où analyte et titrant réagissent tous deux à l'électrode de travail.

Il existe deux types de systèmes d'électrodes ampérométriques. L'un utilise une seule électrode de travail polarisable asservie à une électrode de référence alors que l'autre emploie deux électrodes solides identiques plongeant dans la solution. Dans le premier cas, l'électrode de travail est souvent une électrode tournante en platine constituée d'un fil de platine soudé dans la paroi d'un tube de verre fixé sur l'arbre d'un moteur d'agitateur.

4.1 Quelques exemples d'applications

- **Dosage de Pb^{2+} par l'ion sulfate**

La réaction de dosage est la suivante :



Les courbes intensité-potentiel à une électrode de mercure se placent comme il est montré sur la figure suivante (**figure IV-9**). Les ions sulfate ne sont pas électro-actifs. Les ions Pb^{2+} donnent l'amalgame de plomb en se réduisant :

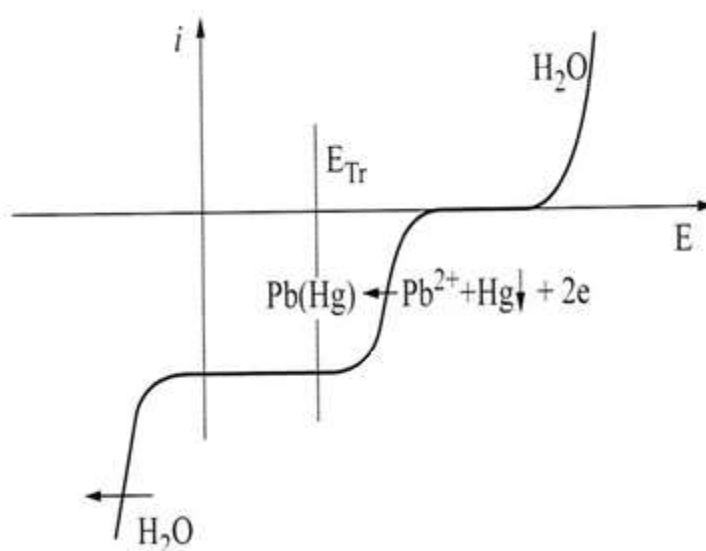
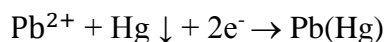


Figure IV-9 Courbes intensité-potentiel lors du titrage de Pb^{2+} par SO_4^{2-} .

La courbe de titrage ampérométrique obtenue au potentiel E_{Tr} est représentée **figure IV-10**. On note l'arrondi au niveau du point équivalent. Il est dû à la solubilité non négligeable du sulfate de plomb. Elle est diminuée par addition d'éthanol (environ 30 %) au milieu.

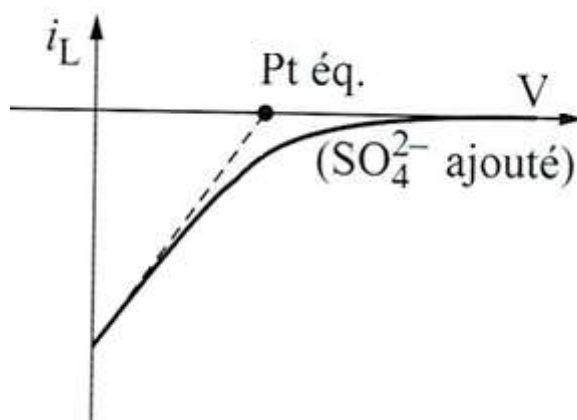
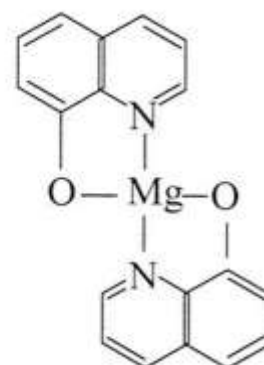
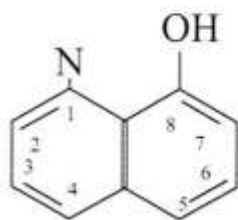
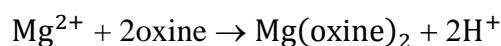


Figure IV-10 Titrage ampérométrique de Pb^{2+} par SO_4^{2-}

- **Dosage de Mg^{2+} par l'oxine**

Il s'agit d'un exemple où seul le titrant est électro-actif. En effet, l'oxine ou 8-hydroxyquinoléine est réductible sur la goutte de mercure. Le courant de diffusion apparaît à un potentiel très négatif. Le titrage s'effectue en tampon ammoniacque. Le potentiel de travail est fixé à -1.6 V par rapport à l'électrode au calomel saturé. La réaction de dosage est :



Formule de l'oxine et de l'oxinate de Mg.

La courbe de titrage ampérométrique est représentée **figure IV-11**.

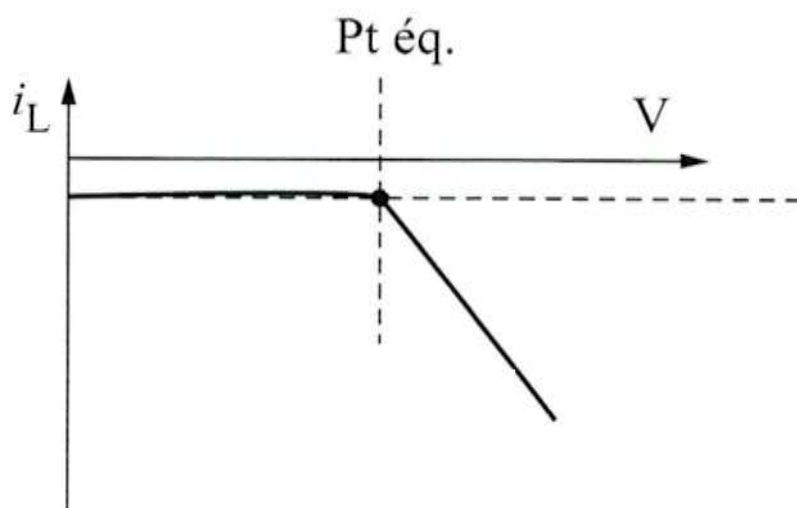
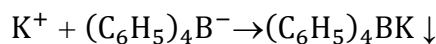


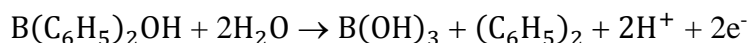
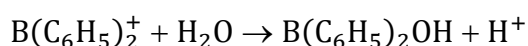
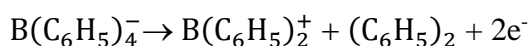
Figure IV-11 Titrage ampérométrique de Mg^{2+} par l'oxine.

- **Titration de l'ion K^+ à l'aide de l'anion tétraphénylborate**

L'ion tétraphénylborate forme des composés insolubles avec les ions K^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Hg et un certain nombre de cations organiques complexes, en particulier des ammoniums quaternaires. Dans le cas, par exemple, de la détermination de K^+ , la réaction de titrage est :




Du point de vue électrochimique, l'ion tétraphénylborate donne deux vagues anodiques sur une électrode de graphite en solution aqueuse. Les deux vagues seraient dues à la séquence de réactions suivantes :



Il s'ensuit la possibilité de titrage ampérométrique direct. Jusqu'au point équivalent, l'intensité reste quasiment constante et à partir du point équivalent, il y a augmentation du courant d'oxydation. C'est un autre exemple de titrage ampérométrique où le titrant est électroactif.

Comme le montre les exemples précédents, les titrages ampérométriques permettent de doser de nombreuses substances minérales, en particulier les ions métalliques. C'est le cas aussi de nombreuses substances organiques et notamment de



principes actifs médicamenteux. Bornons-nous à signaler le dosage de sels d'alcaloïdes et sels de phénothiazines par l'acide silicotungstique avec comme électrode indicatrice la goutte de mercure, de l'acide ascorbique par des oxydants divers aussi bien sur la goutte de mercure que sur l'électrode de platine tournante, etc.

Chapitre V : Spectroscopie d'impédance électrochimique

1 Introduction

Il est de coutume de débiter l'explication de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en parlant de composantes de circuits électriques ou bien de sa définition mathématique. Cette fois, nous l'aborderons en tout premier lieu avec un outil du langage – le dictionnaire – pour essayer d'en dresser un portrait :

Spectroscopie : « Étude de l'interaction entre une radiation électromagnétique (lumière, ondes radio, rayons x, etc.) avec la matière ». En EIS, on applique plutôt une perturbation sinusoïdale au potentiel (ou au courant) déjà appliqué à l'électrode et on en change la fréquence, d'où l'analogie avec la radiation électromagnétique.

Impédance : « Obstacle, opposition que rencontre un courant alternatif pour circuler dans un circuit ». L'impédance englobe donc plusieurs éléments. La résistance est la forme la plus connue d'opposition au courant, mais il en existe d'autres comme l'inductance et la capacitance.

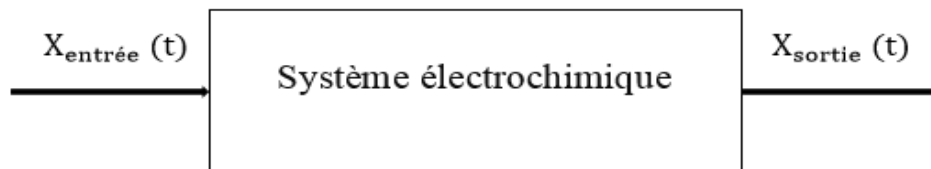
Électrochimie : « Domaine de la science et de la technique qui s'occupe des transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique ».

En combinant les trois mots, on peut formuler une définition globale. La EIS est une méthode électrochimique (donc pour un système d'électrodes dans un électrolyte) dans laquelle on superpose une perturbation sinusoïdale aux conditions déjà appliquées à l'électrode pour en mesurer l'impédance. Concrètement, pour la EIS traditionnelle, l'électrode doit être dans un état stationnaire sur l'échelle de temps de la mesure d'EIS (typiquement entre 2 et 15 minutes dépendamment du domaine de fréquence choisi). Au laboratoire, ceci se traduit par l'application d'un potentiel suffisamment longtemps pour obtenir une stabilisation du courant, puis un appareil spécialement conçu (analyseur de fréquence) applique une faible ondulation de potentiel et en change la fréquence. La réponse de l'électrode à cette perturbation sera un courant qui, lui aussi, sera ondulateur. L'amplitude et le déphasage de cette réponse en courant par rapport à la perturbation en potentiel dépendent des phénomènes qui ont cours à l'électrode.

2 Définition et principe

La méthode d'impédance électrochimique, souvent appelée spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode d'analyse apparue dans les années 1960. À l'origine, la (EIS) est fortement orientée vers l'investigation fondamentale, plus particulièrement, à l'étude mécanistique de processus électrochimiques, et cette méthode reste toujours un outil de choix pour cette investigation. En effet, elle est basée sur la réponse linéaire à une perturbation d'une interface électrochimique à étudier, ce qui facilite grandement le développement mathématique des équations décrivant l'évolution temporelle, ou son dual en fréquence : bilan de charge et bilan de matière.

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur le concept de la fonction de transfert couplant la réponse du système, vu comme une « boîte noire », à une perturbation du signal d'entrée :



Comme il s'agit d'analyser des fonctions variant de manière sinusoïdale au cours du temps autour d'une valeur d'équilibre, on utilise la notation complexe correspondante :

$$\bar{X} = X_0 + \Delta X e^{j(\omega t + \phi)} \quad (1)$$

où X_0 désigne une valeur d'équilibre de X , ΔX désigne l'amplitude de la fonction $X(t)$ par rapport à cette valeur d'équilibre, ω la pulsation de la variation sinusoïdale et ϕ la phase de ce signal.

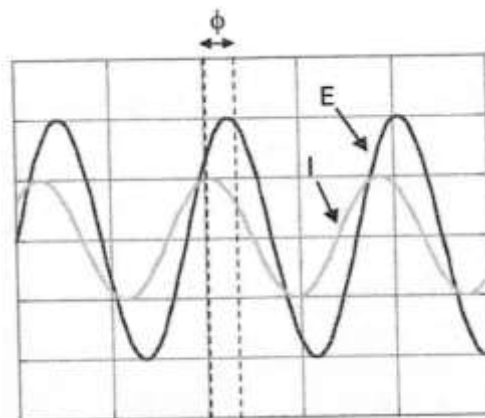



Figure V-1 Signaux sinusoïdaux du courant et du potentiel présentant un déphasage.



Dans la problématique électrochimique, le signal d'entrée est généralement le potentiel et le signal de sortie le courant, de sorte que la fonction de transfert est définie comme l'admittance : $\bar{Y} = \bar{I}/\bar{E}$ ou l'impédance : $\bar{Z} = 1/\bar{Y}$.

Cette impédance complexe peut se mettre sous la forme :

$$\bar{Z} = Z' - jZ'' = |Z(\omega)|e^{j\phi} \quad (2)$$

où ϕ représente le déphasage entre courant et potentiel et $|Z(\omega)|$ représente le module de l'impédance.

C'est précisément le module et le déphasage de cette impédance que l'on va s'attacher à déterminer pour caractériser le système électrochimique.

Remarque : Dans l'expression ci-dessus de l'impédance électrochimique, il est implicitement supposé que la réponse du système est linéaire, de sorte notamment que l'impédance varie avec la même pulsation que celle de la perturbation en potentiel. Or, la plupart du temps, cette hypothèse n'est pas vérifiée, sauf si l'amplitude de cette perturbation est suffisamment faible. Dans ce cas, on peut assimiler la portion de courbe $I(E)$ au voisinage du potentiel imposé à sa tangente et linéariser ainsi la réponse du système. En pratique, on limitera l'amplitude de la perturbation sinusoïdale du potentiel à 10 mV par rapport à la valeur d'équilibre pour que cette condition soit vérifiée.

3 Montage et conditions expérimentales

Le montage expérimental pour les mesures d'impédance conventionnelles se compose d'une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail (éprouvette d'aluminium 2024 revêtue), une contre-électrode (en platine) et une électrode de référence. Pour la solution de Na_2SO_4 , une électrode de référence au sulfate mercurieux saturé en K_2SO_4 ($E = 0,651\text{V}/\text{ESH}$) est utilisée, et pour la solution de NaCl une électrode de référence au calomel saturé en KCl ($E = 0,248\text{V}/\text{ENH}$) a été utilisée. L'électrode de travail est fixée sur un cylindre en plexiglas à l'aide de quatre vis, et l'étanchéité est assurée par un joint torique en caoutchouc. La surface de travail résultante est un disque de 24 cm^2 . Cette configuration permet d'éliminer la composante radiale du courant. La contre-électrode et l'électrode de référence sont placées sur le haut du cylindre à l'aide d'un porte-électrode, comme représenté sur la **figure V-2**. Les revêtements hybrides ont

été caractérisés dans des solutions de Na_2SO_4 0,5 M ou de NaCl 0,5 M, pour des temps d'immersion allant de 2 h à 804 h (5 semaines).

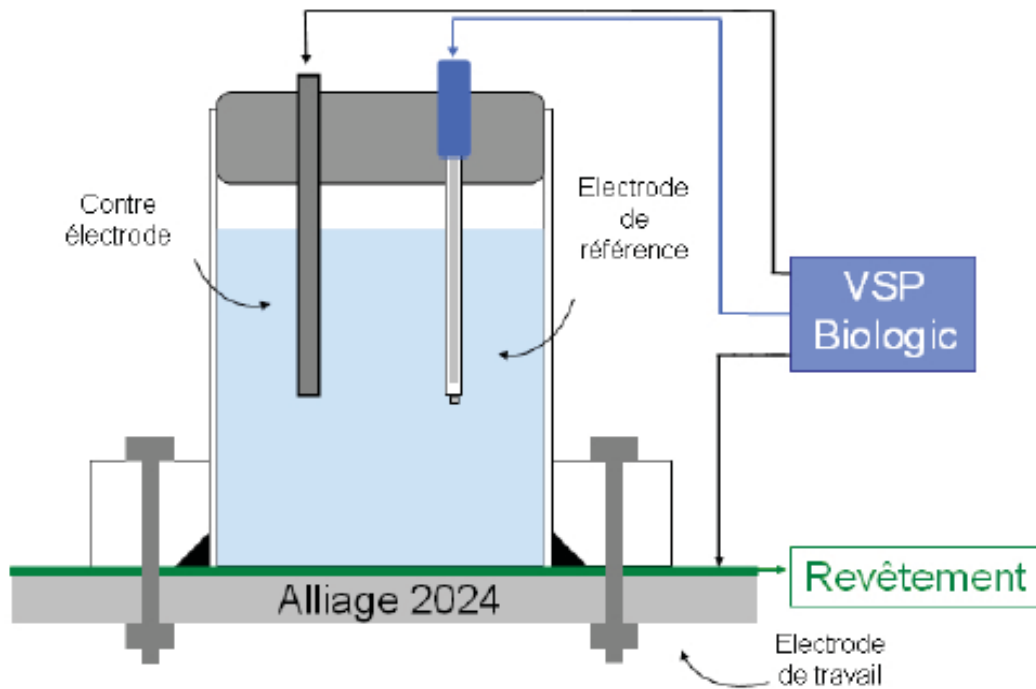


Figure V-2 Schéma du montage utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique.

En général, les performances anticorrosion des revêtements sont évaluées dans des solutions contenant du NaCl (NaCl seul, ou dans la solution de Harrison $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3,5 g/L, NaCl 0,4 g/L).

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique.

4 Circuit électrique équivalent associé à un système électrochimique

Le circuit équivalent le plus simple, appelé circuit de Randles, est représenté sur la **figure V-3** :

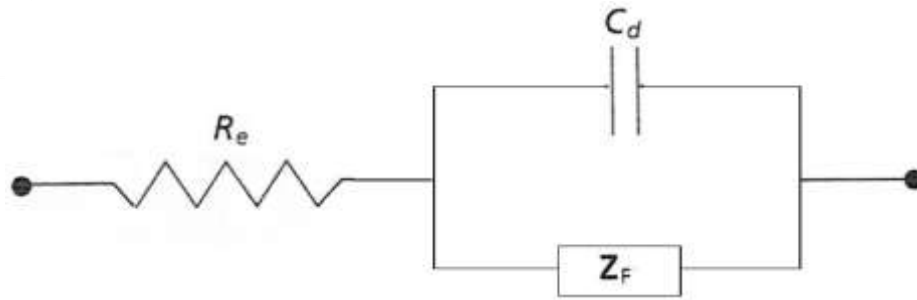


Figure V-3 Circuit équivalent de Randles de l'interface électrode/solution en présence d'une réaction électrochimique.

Il fait apparaître les éléments incontournables associés à la mesure électrochimique à une interface électrode/solution, à savoir :

- La résistance interne de la cellule R_e , principalement due à la résistance non compensée de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ;
- La capacité différentielle de double couche C_d , correspondant à la charge de la zone interfaciale au voisinage immédiat de l'électrode assimilable à un condensateur ;
- L'impédance faradique Z_F , associée aux phénomènes mettant en jeu une transformation redox à l'électrode de travail.


L'impédance associée au condensateur représentant la double couche électrochimique étant égale à $1/jC_d\omega$, on établit aisément que l'impédance équivalente au circuit de la **figure V-3** est donnée par

$$\bar{Z} = R_e + \frac{\bar{Z}_F}{1+jC_d\omega\bar{Z}_F} \quad (3)$$

L'équation (3) fait d'ores et déjà apparaître que l'impédance équivalente tend vers R_e lorsque $\omega \rightarrow \infty$ et vers $(R_e + \bar{Z}_F)$ lorsque $\omega \rightarrow 0$.

5 Exemples d'applications d'impédance électrochimique

Les premières mesures par EIS remontent à la fin des années 70, avec l'utilisation d'une perturbation en courant alternatif et d'un système de type FRA (Frequency Response Analyser) basé sur l'analyse des harmoniques. Des déterminations du module

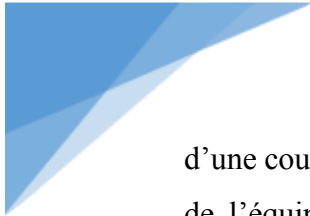


d'impédance ont aussi été réalisées par l'intermédiaire de voltmètres à moyenne quadratique (RMS), en mesurant V_{\max} et I_{\max} . Depuis ces premières expérimentations, la spectroscopie d'impédance a été largement appliquée pour étudier la cinétique de systèmes électrochimiques primaires et secondaires à électrolyte liquide. Il est donc assez fréquent de retrouver des références correspondant à l'analyse d'une électrode en particulier ou d'une batterie complète. Grâce à son aspect non destructif et sa mise en œuvre rapide et facile, il est envisagé d'appliquer cet outil afin de modéliser et diagnostiquer des batteries à l'échelle industrielle. Ces investigations tendent alors à relier les évolutions de diagrammes d'impédances avec les états de charge et les états de santé (SOH : State Of Health) en s'orientant autour de deux axes :

- Les relations entre les évolutions de diagramme d'impédance et les évolutions chimiques ou structurales des éléments constitutifs, telles que : la porosité d'électrode, la passivation et la concentration de l'électrolyte.
- La détermination d'un paramètre à une fréquence donnée, tel que le module de l'impédance, le déphasage ou la valeur d'une contribution caractéristique, et qui pourrait être relié à un SOC (State of Charge) ou un SOH.

En 1993, Reid fait le constat que la détermination des paramètres cinétiques pour chaque électrode d'une batterie est quasi impossible du fait que les contributions EIS de la batterie sont fortement imbriquées entre elles et qu'il est alors impossible de dissocier les phénomènes interfaciaux par une analyse en système 2 électrodes. Par conséquent, les caractérisations individuelles des électrodes sur une batterie complète passe par l'ajout d'une électrode de référence (système 3 électrodes). Plus récemment, Waag et coll. ont reliés les évolutions d'impédance de batteries Li-ion en fonction de son potentiel, de son vieillissement et de la température. Cependant, cela reste une évolution globale ne permettant pas de décorréler correctement les effets de chaque électrode.

Couramment utilisée dans les systèmes électrochimiques conventionnels, à électrolyte liquide, cette technique l'est beaucoup moins dans les systèmes tout solides. En effet, ces micro-sources d'énergies présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir leur adjoindre une électrode de référence, les diagrammes d'impédance obtenus donneront alors une image globale de la batterie, ce qui complexifie son étude. Les différents travaux disponibles sur le sujet s'attachent alors à relier les contributions visibles sur les spectres en réalisant des systèmes intermédiaires, permettant de mettre en avant le comportement



d'une couche active ou d'une interface. Parmi ces travaux, il est possible de trouver ceux de l'équipe de Bates, qui durant le développement du LiPON, se sont énormément appuyés sur la spectroscopie d'impédance pour mesurer les propriétés de transport ionique de leur électrolyte. L'impédance a aussi été utilisée pour étudier l'effet d'un procédé de « solder reflow » sur le LiPON, afin de juger de la pertinence de son intégration dans des microbatteries pouvant être soudées sur des cartes électroniques. Du côté des interfaces, Iriyama et coll. ont analysé des microbatteries de type Li/LiPON/LiCoO₂, très proches des EFL700 et ont pu identifier les évolutions de l'interface électrode positive/électrolyte solide et tentés de réduire la résistance correspondante en s'appuyant sur des mesures d'impédance. Enfin, des travaux de modélisations numériques ont aussi été réalisés et ont permis de prédire assez fidèlement le comportement d'une microbatterie grâce à la détermination de ses paramètres intrinsèques, tels que la résistance de transfert de charge, ou les capacités de double couche. Il apparaît alors que jusqu'ici, les travaux concernant l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique, pour la caractérisation de microbatterie, se sont surtout axés sur la compréhension du comportement d'une couche ou d'une interface en particulier, mais contrairement à leur homologues à électrolyte liquide, très peu d'études s'intéressent à employer l'EIS comme un outil de diagnostic et/ou de prévoyance d'état de santé de microbatteries tout solide.

Exercices

Exercice 1.

1. Les solutions de permanganate de potassium sont instables. Une solution préparée à l'avance doit être étalonnée avant usage. Écrire la réaction d'étalonnage au moyen d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, en présence d'acide sulfurique.

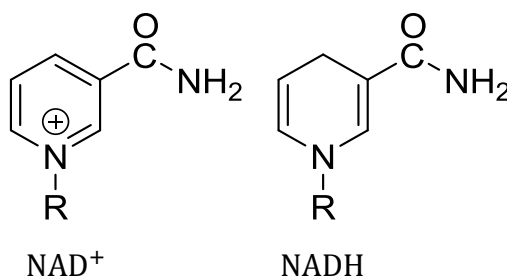
Donnée : Couples mis en jeu : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2(\text{g})$.

2. L'acide nitrique dilué réagit sur le sulfure d'hydrogène H_2S . Il se dégage du monoxyde d'azote NO et il précipite du soufre solide. Écrire la réaction.

Donnée : Couples mis en jeu : $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$; $\text{S}(\text{s})/\text{H}_2\text{S}$.

3. Le nicotinamide dinucléotide NADH est oxydé par le dioxygène en NAD^+ ; il se forme H_2O_2 . Écrire la réaction.

Donnée : Couples mis en jeu : NAD^+/NADH ; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$.



Exercice 2.

En solution aqueuse, à 25°C , les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} participent aux couples ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$) et Fe^{2+}/Fe ($E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$).

Calculer le potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$, à 25°C , du couple Fe^{3+}/Fe .

Exercice 3.

On construit la pile : $\ominus \text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s}) \oplus$ à l'aide d'une électrode à hydrogène.

1. Exprimer les potentiels d'électrode des deux couples rédox.
2. Quelles sont les expressions de ces potentiels dans les conditions standard avec $pH = 0$, $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ et $[Cu_{(aq)}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Représentez un schéma de la pile.
3. La mesure de la tension à vide aux bornes de la pile permet d'obtenir par extrapolation une f.e.m. $E = 0,34 \text{ V}$. Quelle grandeur détermine-t-on ?

Données: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Exercice 4.

- a) Calculer le degré d'oxydation du vanadium dans les ions dioxovanadium VO_2^+ et oxovanadium VO^{2+} .
- b) On constitue une pile dont les compartiments sont :
 1. Une lame de platine immergée dans une solution acide ($[\text{H}^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) où $[\text{VO}_2^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{VO}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; les anions sont des sulfates ;
 2. Une lame de zinc immergée dans une solution de sulfate de zinc à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer les potentiels des électrodes, préciser la réaction de pile, la polarité des électrodes, leur nature (anode ou cathode) ; faire un schéma de la pile, et en calculer la f.é.m. à 25°C .

Données: $E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) = 1,00 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$; assimiler activité et concentration molaire.

Exercice 5.

Soient les deux demi-piles suivantes :

- **Demi-pile 1** : 100 mL d'une solution S_1 de nitrate d'argent de concentration molaire volumique $C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle trempe une électrode d'argent.
- **Demi-pile 2** : 100 mL d'une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration molaire volumique $C_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle trempe une électrode d'argent et où l'on a ajouté 260 mg de cyanure de potassium KCN, sans variation du volume total.

1. Exprimer le potentiel E_1 de la demi-pile 1 et calculez sa valeur.

2. L'électrode de la demi-pile 1 constitue le pôle positif de la pile. Justifiez cette affirmation.
3. Déduisez le potentiel E_2 de la demi-pile 2, sachant que la f.é.m. de la pile a une valeur $E=1,08$ V.
4. Déduisez la concentration molaire volumique $[Ag^+]_2$ dans la demi-pile 2. Comparez-la à la concentration molaire volumique C_2 de la solution S_2 de nitrate d'argent.
5. Écrivez l'équation de dissociation du complexe dicyanoargentate (de formule $[Ag(CN)_2]^-$) dans la demi-pile 2, déduisez sa constante de dissociation K_D .

Exercice 6.

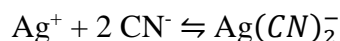
Une solution de chlorure de nickel (II) est électrolysée à $pH = 0$ avec des électrodes de graphite. La différence de potentiel entre les deux électrodes est 1,8 V.

- a) Quelle est le signe de l'enthalpie libre d'une réaction d'électrolyse ?
- b) Dans le cas de la solution étudiée ci-dessus, écrire les quatre demi-équations d'oxydoréduction dont les électrodes peuvent être, à priori, le siège.
- c) En réalité, il se produit un dégagement de dichlore à l'une des électrodes et un dépôt de nickel à l'autre. Donner le bilan de l'électrolyse.

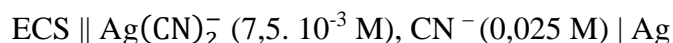
Données: À $pH = 0$; $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ V ; $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$ V ; $E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0,26$ V ; $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36$ V.

Exercice 7.

Calculer la constante de formation K_f de $Ag(CN)_2^-$



Si la cellule

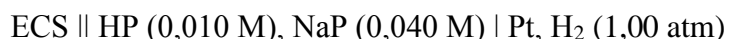


développe une tension de $-0,625$ V

Donnée: $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,799$ V

Exercice 8.

Calculer la constante de dissociation K_{HP} de l'acide faible HP si la cellule



développe une tension de $-0,591 \text{ V}$.

Exercice 9.

La cellule



est employée pour la détermination de $p\text{CrO}_4$.

Calculer $p\text{CrO}_4$ si la tension de la cellule vaut $+0,389 \text{ V}$.

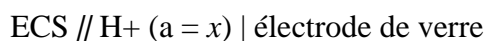
Exercice 10.

- Calculez E° pour la réaction $\text{AgIO}_3(\text{s}) + e^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{IO}_3^-$
- Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence au calomel saturé et d'une électrode d'argent qui pourrait être utilisée pour la mesure de $p\text{IO}_3$.
- Écrivez une équation qui lie la tension de la cellule décrite en (b) à $p\text{IO}_3$.
- Calculez $p\text{IO}_3$ si la cellule décrite en (b) développe une tension de $+0,306 \text{ V}$.

Données: $(K_S \text{ AgIO}_3) = 3,1 \cdot 10^{-8}$; $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$; $E_{\text{ECS}} = +0,244 \text{ V}$

Exercice 11.

La cellule



développe une tension de $+0,2106 \text{ V}$ lorsque la solution du compartiment de droite est un tampon de pH 4,006. Les tensions suivantes sont obtenues lorsque le tampon est remplacé par des solutions inconnues :

- $-0,2902 \text{ V}$ et b) $+0,1241 \text{ V}$. Calculez le pH et l'activité en ion H^+ pour chacune des solutions inconnues.

- c) En admettant une incertitude de $\pm 0,002$ V sur le potentiel de jonction, dans quelle gamme de valeurs se situera l'activité réelle des ions H^+ ?

Exercice 12.

Une cellule constituée d'une électrode au calomel saturé et d'une électrode indicatrice de l'ion plomb développe une tension de $-0,4706$ V lorsqu'elle est plongée dans 50 mL d'un échantillon. L'addition de 5 mL d'une solution étalon de Pb^{2+} 0,02 M amène cette tension à $-0,4490$ V. Calculez la concentration molaire en Pb^{2+} dans l'échantillon.

Exercice 13.

On réalise le dosage de $V_1 = 10,0$ mL d'une solution d'ions Fe^{2+} (en milieu acide sulfurique concentré) par une solution titrante d'ions cerium Ce^{4+} .

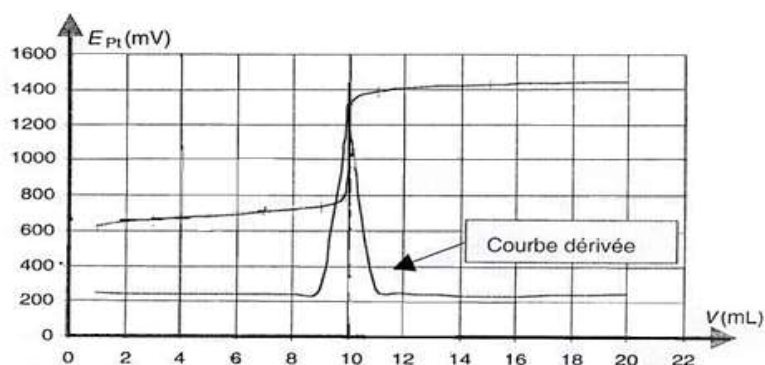
Le dosage est suivi par potentiométrie : une électrode de mesure (platine) et une électrode de référence (E.C.S) sont reliées à un millivoltmètre.

Le potentiel de l'E.C.S. par rapport à l'E.S.H. est $E_{E.C.S.} = 246$ mV. Le graphe $E_{Pt} = (\Delta E + E_{E.C.S.})$ en fonction du volume V d'ions Ce^{4+} versé à la burette est représentée.

La courbe dérivée $\frac{dE_{Pt}}{dV} = f(V)$ est également représentée.

1. Dessinez le montage de l'expérience puis écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage.
2. Déterminez graphiquement le volume équivalent ; en déduire la concentration des ions Fe^{2+} si $[Ce^{4+}] = 0,100$ mol.L⁻¹.
3. Déterminez graphiquement les coordonnées du point de demi-équivalent $E_{1/2}$.
4. Retrouvez la valeur du potentiel de ce point par la formule de Nernst.

Données : en milieu acide sulfurique concentré : $E^\circ (Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44$ V, $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,68$ V.

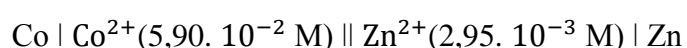


Exercice 14.

Calculez la tension théoriquement requise pour qu'il y ait un début de dépôt de cuivre dans une solution 0,01 M en CuSO_4 contenant assez de H_2SO_4 pour que le pH vaille 4,00. Les potentiels rédox standard correspondant sont $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 1,229 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,337 \text{ V}$

Exercice 15.

Calculer la tension initiale nécessaire pour qu'un courant de 0,065 A passe dans la cellule



si cette cellule a une résistance de 4,50 Ω .

Exercice 16.

La chaîne suivante est représentative du dosage de cadmium en présence d'ions chlorure par électrogravimétrie ou par coulométrie.



Calculez la tension $E_{\text{appliquée}}$ qu'il faut appliquer (a) pour empêcher que ne passe un courant dans la cellule lorsque les deux électrodes sont connectées à un circuit extérieur et (b) pour que se développe un courant d'électrolyse de - 2,00 mA, si la résistance interne de la cellule vaut 15,0 Ω .

Exercice 17.

Est-il possible, en principe, de séparer quantitativement Cu^{2+} et Pb^{2+} par électrodéposition ? Si oui, quel domaine de potentiels (vs ECS) peut-on utiliser ? On admet que l'échantillon de solution est initialement 0,1 M en chaque ion, et que la précipitation d'un ion est quantitative lorsqu'il n'en reste en solution qu'un dix millième. On donne : $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}$ $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$

Exercice 18.

On utilise un courant constant de $-0,8$ A pour déposer du cuivre à la cathode d'une cellule d'électrolyse et former de l'oxygène à l'anode. Calculez la masse en grammes de chaque produit formé en 15,2 min, en admettant qu'aucune autre réaction rédox n'est impliquée.

Exercice 19.

Le fer (III) contenu dans un échantillon de 0,8202 g a été dosé par réduction coulométrique en fer (II) à une électrode de platine. Calculer le pourcentage de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (399,88 g/ mol) dans un échantillon s'il a fallu 103, 2775 C pour effectuer la réduction.

Exercice 20.

Un échantillon de 25 mL dont la concentration en Zn^{2+} est d'environ 2×10^{-8} M conduit par électrolyse à un courant de 1,5 nA.


- Calculez le temps nécessaire pour déposer 3% du zinc présent.
- Calculez la quantité réduite d'une solution de 20 mL de nitrate de zinc, 10^{-3} M en ce réactif au cours d'un dosage par polarographie d'une durée de 5 minutes.
L'intensité dans le circuit est de 15 μA .


Exercice 21.

Pour doser le fer ferreux présent dans une solution aqueuse par coulométrie ampérostatique, il est préférable d'ajouter un peu d'un sel de cérium (Ce^{3+}). On rappelle que le cation Ce^{3+} s'oxyde à un potentiel plus faible que celui de l'eau et qu'il est plus oxydant que le Fe^{2+} . Écrire les réactions concernées.

Références bibliographique

1. Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R., *Électrochimie-4^e éd.: Des concepts aux applications-Cours*. Dunod: **2019**.
2. Crouch, S. R.; Holler, F. J.; Skoog, D. A.; West, D. M., *Chimie analytique*. De Boeck: **2012**.
3. Curchod, B.; Gonthier, J.; Miéville, P.; Risse, J., *Introduction à la Chimie*. LEP: **2012**.
4. Mauduit, R.; Wenner, É., *Chimie générale en 30 fiches*. Dunod: **2008**.
5. Barral, G. ; LE Gorrec, B. ; Montella, C., *Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques Cours et exercices*. Grenoble : **2003**.
6. Devilliers, D.; Mahé, É., *Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et cinétiques*. *L'actualité chimique* **2003**.
7. Jean-Louis, B., *Méthodes électrochimiques d'analyse*. Lavoisier: **2012**.
8. Youcef, M. H. *Cours de chimie en solution*. Université des sciences et de la technologie d'Oran -Mohamed Boudiaf, **2016**.
9. Le Maréchal, J.-F.; Nowak-Leclercq, B., *La chimie expérimentale Chimie générale*. DUNOD: **1999**.
10. Rouessac, F.; Rouessac, A.; Cruché, D., *Analyse chimique-6e éd.: Méthodes et techniques instrumentales modernes*. Dunod: **2004**.
11. Tremblay, M.-L. *Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l'électro-oxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes à cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique*. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, **2011**.
12. Gabrielli, C.; Keddam, M.; Takenouti, H., *Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion*. *Matériaux & Techniques* **2007**, 95, 385-395.
13. Amand, S. *Etude par spectroscopies d'impédance électrochimique globale et locale d'une monocouche hybride organique-inorganique respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024*. Université de Toulouse, **2012**.
14. Yang, X.; Tallman, D.; Gelling, V.; Bierwagen, G.; Kasten, L.; Berg, J., *Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection*. *Surface and Coatings Technology* **2001**, 140 (1), 44-50.

- 
15. Frateur, I.; Huang, V. M.-W.; Orazem, M. E.; Pébere, N.; Tribollet, B.; Vivier, V., Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (25), 7386-7395.
 16. Larfaillou, S. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide. Université Paris Sud - Paris XI, **2015**.
 17. Gopikanth, M.; Sathyanarayana, S., Impedance parameters and the state-of-charge. II. Lead-acid battery. *Journal of Applied Electrochemistry* **1979**, *9* (3), 369-379.
 18. Sathyanarayana, S.; Venugopalan, S.; Gopikanth, M., Impedance parameters and the state-of charge. I. Nickel-cadmium battery. *Journal of Applied Electrochemistry* **1979**, *9* (1), 125-139.
 19. Keddam, M.; Stoynov, Z.; Takenouti, H., Impedance measurement on Pb/H₂SO₄ batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* **1977**, *7* (6), 539-544.
 20. Lahav, D.; Appelbaum, J., Internal impedance of nickel-cadmium batteries with applications to space. *Journal of power sources* **1992**, *38* (3), 295-301.
 21. Huet, F., A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. *Journal of power sources* **1998**, *70* (1), 59-69.
 22. Reid, M. A., Changes in impedances of Ni/Cd cells with voltage and cycle life. *Electrochimica Acta* **1993**, *38* (14), 2037-2041.
 23. Waag, W.; Käbitz, S.; Sauer, D. U., Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application. *Applied energy* **2013**, *102*, 885-897.
 24. Yu, X.; Bates, J.; Jellison Jr, G.; Hart, F., A stable thin-film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride. *Journal of the electrochemical society* **1997**, *144* (2), 524.
 25. Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Levasseur, A., Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances. *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 72-77.
 26. Iriyama, Y.; Kako, T.; Yada, C.; Abe, T.; Ogumi, Z., Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface. *Solid State Ionics* **2005**, *176* (31-34), 2371-2376.

- 
27. Iriyama, Y.; Kako, T.; Yada, C.; Abe, T.; Ogumi, Z., Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment. *Journal of power sources* **2005**, *146* (1-2), 745-748.
 28. Fabre, S. D.; Guy-Bouyssou, D.; Bouillon, P.; Le Cras, F.; Delacourt, C., Charge/discharge simulation of an all-solid-state thin-film battery using a one-dimensional model. *Journal of the electrochemical society* **2011**, *159* (2), A104.
 29. Bardez, E., *Exercices & Problèmes : Chimie générale*. Dunod: **2009**.