

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Polycopié de cours

ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

Spécialité : Master Chimie Analytique

Semestre : 3

Préparé par : Dr MOUSSAOUI- HAMOUM SAIDA

Année Universitaire 2022/2023.

Intitulé du Master : Chimie analytique**Semestre : 1****Intitulé de l'UE : UED1****Intitulé de la matière : Electrochimie Analytique****Crédits : 1****Coefficients : 1****Objectifs de l'enseignement :**

Cette UE vise à donner aux étudiants les bases théoriques de l'électrochimie et de la cinétique électrochimique. Ainsi que la maîtrise d'un certain nombre de ses applications dans le domaine analytique.

Connaissances préalables recommandées :

Quelques notions de base sur l'électrochimie.

Contenu de la matière (indiquer obligatoirement le contenu détaillé du programme en présentiel et du travail personnel) - Notion de potentiel d'électrode, double couche électrochimique - Equilibres électrochimiques. Electrodes sélectives - Notion de cinétique électrochimique - Voltamétrie en régime de diffusion stationnaire - Dosages ampérométriques, potentiométriques, coulométriques - Application au dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fisher - Courbes Intensité-Potentiel et dosages potentiométriques et ampérométriques.

Mode d'évaluation :

Contrôle continu et examen.

Avant propos

L'électrochimie est à l'interface d'un grand nombre de disciplines de la chimie et de la physique et joue un rôle important dans la recherche. Ce polycopié comporte le cours détaillé de l'électrochimie analytique, il est destiné particulièrement aux étudiants en master II Chimie Analytique qui doivent acquérir une connaissance préalable de l'électrochimie.

Dans ce cours, j'ai pris soin d'introduire de manière pédagogique et simple les bases théoriques de l'électrochimie et fournir une multitude de connaissance et d'informations, relatives aux principes de base des méthodes électrochimiques et leurs applications analytiques.

Ce travail est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les différents types d'électrodes, les équilibres électrochimiques ainsi que quelques notions de base nécessaires à l'étude des réactions électrochimique du point de vue l'aspect thermodynamique.
- Le deuxième chapitre est consacré aux concepts de la cinétique électrochimique et le transport de matière pour décrire ce qui constitue la pierre angulaire de l'électrochimie : la relation courant-potentiel.
- Le troisième chapitre se rapporte à l'étude des principes fondamentaux des différentes méthodes électrochimiques de titrages : potentiométriques, ampérométriques, coulométriques et conductimétriques.

Plan du cours

Avant propos

CHAPITRE I : GENERALITES

I - Electrode, tension d'électrode, tension d'équilibre.....	1
I. 1. Electrode	1
I. 1. 1. Système électrochimique.....	1
I. 1. 2. Electrode.....	1
I. 2. Tension d'électrode.....	2
I. 2. 1. ddp interfaciale.....	2
I. 2. 2. Tension d'électrode.....	2
I. 2. 3. Tension d'électrode à l'abandon.....	3
I. 3. Tension d'équilibre.....	4
I. 3. 1. Équilibres électrochimiques.....	4
I. 3. 2. Loi de Nernst.....	6
I.4. Electrodes sélectives.....	7
I.4.1. Principe.....	7
I.4.2. Sélectivité des électrodes.....	8
I. 5. Réactions électrochimiques.....	11
I. 6. Aspects thermodynamiques de la réaction électrochimique.....	12
I. 6. 1. Processus faradique et non faradique.....	12
I. 6. 1. a. Processus non faradiques : modélisation de la double couche.....	12
I.7. Classification des phénomènes de polarisation.....	16
I. 7. 1. Polarisation de résistance.....	16
I. 7. 2. Polarisation de diffusion (concentration).....	16
I. 7. 3. Polarisation d'activation.....	16

CHAPITRE II CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

II. 1. Phénomènes électrochimiques.....	17
II. 1. a. Conducteurs électroniques et ioniques.....	17
II. 1. b. Transports de matière dans l'électrolyte.....	18
II. 1. c. Vitesses de la réaction électrochimique et intensité du courant.....	19
II. 2. Polarisation et surtension d'une électrode.....	20
II. 3. Surtension et affinité électrochimique.....	21
II. 4. Courbes courant-potentiel.....	22
II. 4. a. Allure de la courbe courant-potentiel.....	23
II. 4. b. Tracé d'une courbe intensité-potentiel.....	23
II. 5. Vitesse d'une réaction d'électrode.....	24
II. 6. Réversibilité d'un système électrochimique.....	26

a. Système réversible (rapide).....	27
b. Système lent (irréversible).....	29
II. 7. Modification de la tension.....	30
II. 8. Réducteur métallique.....	31
II. 9. Cinétique électrochimique en régime stationnaire : η d'activation, couche de diffusion.....	32
II. 10. Cinétique de diffusion pure (transfert de masse).....	34
II. 10. A. Cas des fortes surtensions : Approximation de Tafel.....	35
II. 10. B. Cas de faibles surtensions : Approximation à l'origine ($ \eta \leq 10$ mV)....	38
II. 11. Cinétique d'activation pure.....	39
II. 11. 1. La polarographie.....	41
II. 11. 2. Voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel.....	42
II. 11. 3. Applications de la voltampérométrie hydrodynamique.....	45

CHAPITRE III : METHODES DE TITRAGES ELECTROCHIMIQUES

III. 1. Titrages potentiométriques.....	46
III. 1. 1. Principe.....	47
III. 1. 2. La détection du point de fin de titrage.....	48
III. 1. 3. Les titrages potentiométriques avec précipitation.....	49
III. 1. 4. Les titrages par formation de complexes.....	50
III. 1. 5. Les titrages acido-basiques.....	50
III. 1. 6. Les titrages d'oxydo-réduction.....	51
III. 1. 7. Détermination potentiométrique des constantes d'équilibre.....	52
III. 1. 8. Avantages des titrages potentiométriques.....	53
III. 2. Titrages ampérométriques.....	53
III. 2. 1. Principe.....	53
III. 2.2. Titration ampérométrique à potentiel constant et utilisant une seule électrode indicatrice.....	54
III. 2. 3. Avantages des techniques ampérométriques.....	56
III. 3. Titrages coulométriques.....	56
III. 3.1. Principe.....	57
III. 3.2. Les principaux avantages des techniques coulométriques.....	57
III.4. Titrages conductimétriques.....	57
III.4. 1. Principe.....	57
III.4. 2. Applications de la conductimétrie.....	60
III.5. Applications de l'analyse électrochimique.....	60

Chapitre I

Généralités

Chap.I : Généralités

L'électrochimie est une science qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie s'applique dans plusieurs domaines : L'électrosynthèse et la purification de certains métaux par électroaffinage, réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), traitement de surface et corrosion, stockage et la conversion de l'énergie (piles et accumulateurs), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), etc.

L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomènes de transport, hydrodynamique...Le but de ce chapitre est d'introduire quelques-unes des notions de base nécessaire à l'étude des réactions électrochimiques : il s'agit principalement des notions d'oxydant, de réducteur, d'électrode, de cellule, de potentiel électrochimique.

I - Electrode, tension d'électrode, tension d'équilibre

I. 1. Electrode

I. 1. 1. Système électrochimique

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteurs, composés ioniques à conduction électronique) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus à haute température, polymère conducteur ionique..).

I. 1. 2. Electrode

Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface. D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface : phase gazeuse ou composé peu soluble.

I. 2. Tension d'électrode

I. 2. 1. ddp interfaciale

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases (Fig.1), appelée tension absolue de l'électrode :

$$\Delta\Phi_{m/s} = \Phi_m - \Phi_s \quad (\text{éq.I.1})$$

Cette ddp est localisée à l'interface électrode/solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence: quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.

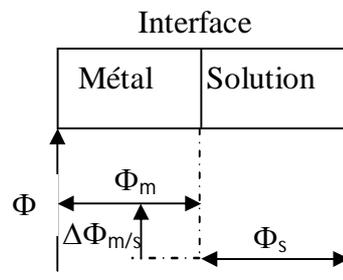


Fig. I.1 ddp interfaciale

I. 2. 2. Tension d'électrode

On appelle tension relative (ou potentiel relatif) et plus simplement potentiel d'électrode E la différence des potentiels internes de l'électrode et d'une seconde électrode choisie comme référence (Fig.I.2):

$$E = \Delta\Phi_{m/ref} = \Phi_m - \Phi_{ref} \quad (\text{éq.I.2})$$

La solution au contact de l'électrode de référence peut être identique à celle dans laquelle est plongé le métal ($s \cong s_{ref}$) et dans ce cas E est égal à la différence des tensions absolues de l'électrode métallique et de la référence:

$$E = \Phi_m - \Phi_{ref} = (\Phi_m - \Phi_s) - (\Phi_{ref} - \Phi_s)$$

$$E = \Delta\Phi_{m/s} - \Delta\Phi_{ref/s} \quad (\text{éq.I.3})$$

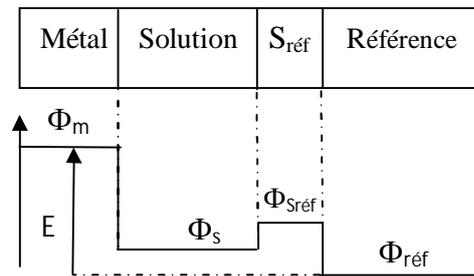


Fig.I.2 Potentiel relatif d'électrode.

Lorsque les deux solutions sont différentes ($s \neq s_{ref}$), il existe par contre une ddp de jonction $\Delta\Phi_{s/sref}$ entre les deux solutions:

$$E = \Delta\Phi_{m/s} - \Delta\Phi_{ref/s} + \Delta\Phi_{s/sref} \quad (\text{éq.I.4})$$

et $\Delta\Phi_{s/sref} = \Phi_s - \Phi_{sref}$ qui peut être rendue négligeable expérimentalement dans certaines conditions:

$$\Delta\Phi_{s/sref} \approx 0 \quad \Rightarrow \quad E \approx \Delta\Phi_{m/s} - \Delta\Phi_{ref/s}$$

I. 2. 3. Tension d'électrode à l'abandon

La tension d'abandon ou tension sous courant nul d'une électrode, notée $E_{I=0}$, est la tension de l'électrode lorsqu'aucun courant ne la traverse.

Lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode/ électrolyte entre les deux espèces d'un couple redox, la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple et décrite par la loi de Nernst. C'est une tension d'électrode à l'équilibre ou plus simplement une tension *d'équilibre*.

Inversement $E_{I=0}$ est appelée tension mixte à l'abandon lorsque des espèces appartenant à des couples redox différents (au moins deux couples) participent à une (ou des) réaction(s) d'oxydoréduction spontanée(s) à l'interface électrode/ électrolyte

et que l'électrode à l'abandon n'est pas dans un état d'équilibre.

I. 3. Tension d'équilibre

I. 3. 1. Équilibres électrochimiques

Les équilibres susceptibles d'être réalisés à la surface d'une électrode peuvent être classés, en fonction de la nature des espèces chimiques et des phases en présence à l'interface électrode/solution, selon:

- **électrode redox:**

tous les équilibres électrochimiques sont redox dans la mesure où ils mettent en jeu chacun un couple oxydoréducteur. Cependant le terme l'électrode redox est composée d'un conducteur métallique inattaquable, plongé dans une solution contenant des espèces redox dissoutes ou gazeuses, par exemple du platine en équilibre avec les ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou des ions complexes $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$:

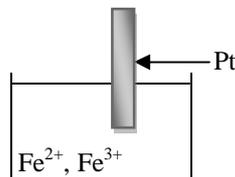
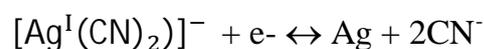
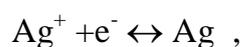


Fig.I.3 Electrode redox au platine

- **électrode métallique de première espèce :**

Elles contiennent comme seule phase solide électroactive le métal attaquant, en équilibre avec l'ion métallique lui-même tel Ag/Ag^+ ou des composés de cet ion tel $\text{Ag}/\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2^+$:



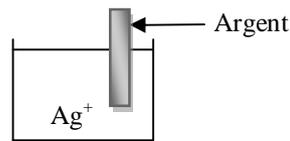
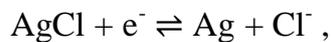


Fig.I.4 Electrode de première espèce d'argent

- **électrode métallique de deuxième espèce** :

la phase métallique est en équilibre avec un composé peu soluble (sel, oxyde ou hydroxyde de ce métal), lui même en équilibre avec l'anion correspondant, par exemple $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$:



Les électrodes de référence dites secondaires appartiennent à ce type. La plus classique est l'électrode au calomel $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium.

D'autres électrodes de référence secondaires classiques sont l'électrode au sulfate mercurieux $\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ dans une solution de sulfate de potassium ou l'électrode à oxyde mercurique $\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}$ dans une solution de soude.

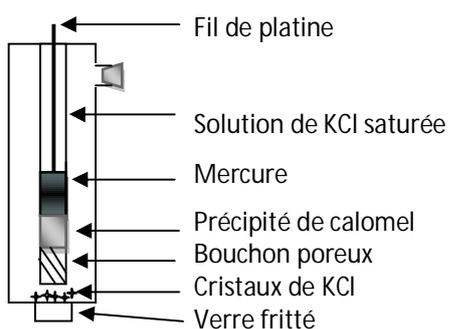


Fig.I.5 Schéma de principe d'une électrode au calomel saturé

- **électrode à gaz:**

où l'un au moins des corps électroactifs appartient à une phase gazeuse. L'électrode à hydrogène ($\text{Pt}/\text{H}^+, \text{H}_2$) est l'exemple le plus connu d'électrode à gaz et implique le

couple redox (H^+/H_2 gaz). Il y a aussi l'électrode à dioxy-gène ou l'électrode à dichlore :

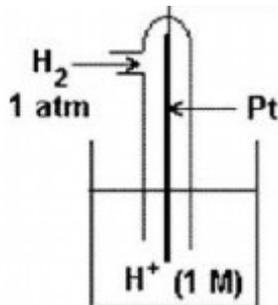
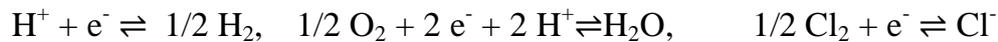
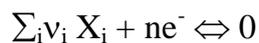


Fig.I.6 Schéma de principe d'une électrode à dihydrogène

I. 3. 2. Loi de Nernst

Considérons l'équilibre électrochimique suivant :



qui se produit à la surface d'une électrode. La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une telle électrode est une tension d'équilibre, qui est égale au potentiel thermodynamique (E_{th}) du couple redox mis en jeu dans l'équilibre. Elle est exprimée par la loi de Nernst qui est fonction de la température, des activités a_{x_i} et des fugacités f_{x_i} pour les gaz :

$$E_{I=0} = E_{th} = E^\circ + (RT/nF) \ln(\pi_i a_{x_i}^{\nu_i}) \quad (\text{éq.I.5})$$

où :

E° : le potentiel standard du couple redox,

n : est le nombre de charges échangées dans la réaction de transfert de charge à la surface de l'électrode,

R : la constante des gaz parfaits,

T : la température absolue,

F : le Faraday.

Les valeurs de potentiel thermodynamique standard des couples redox sont tabulées.

Rq : l'équation de Nernst ne s'applique pas aux potentiels mixtes.

I.4. Electrodes sélectives

Les électrodes sélectives (ou spécifiques) sont des électrodes à membrane dont la sélectivité consiste à ne laisser diffuser qu'un seul type d'ions entre la solution donnée et l'échantillon utilisé.

La plus ancienne est l'électrode de verre qui permet de mesurer l'activité des ions H^+ , et donc, de déterminer le pH des solutions.

Les électrodes sélectives aux ions sont très utilisées dans le domaine de la chimie analytique et de l'industrie agro-alimentaire pour le contrôle ou la fabrication de produits. Ces capteurs électrochimiques sont actuellement l'objet de nombreuses recherches et développements dans le domaine de la biologie et la médecine (mesure de pH, de pression de dioxygène, de taux de glucose, de pénicilline, le sang, la salive ou l'urine).

I.4.1. Principe

La tension d'équilibre $E_{\text{éq}}$ d'une électrode sélective d'une espèce i suit une relation analogue à celle de Nernst (la réponse est Nerstienne) :

$$E_{I=0} = E_{\text{éq}} = \text{cst} + \frac{p}{n} \lg (a_i) \quad (\text{éq.I.6})$$

$$E_{I=0} = E_{\text{éq}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg (\gamma_i c_i)$$

Où E° : potentiel standard de l'électrode (p/n : est la pente de l'électrode),

γ_i : le coefficient d'activité de l'espèce i ,

c_i : la concentration adimensionnelle de l'espèce i ($a_i = \gamma_i \cdot c_i$).

Rq :- pour fixer la valeur de γ_i , on ajoute aux solutions à doser un électrolyte fortement dissocié (tampon de force ionique) contenant une concentration en charges (ions) très supérieure à la concentration c_i de l'espèce, alors on aura :

$$E_{I=0} = \text{cst} \pm \frac{p}{n} \lg \gamma_i \pm \frac{p}{n} \lg c_i$$

- Les tampons de force ionique ne doivent pas réagir avec l'espèce, ni modifier la réponse de l'électrode (espèce non interférente).

I.4.2. Sélectivité des électrodes

Une électrode sélective est en général sensible à plusieurs espèces. Par exemple, l'électrode AgCl/Ag sélective de l'ion Cl^- est également sensible à la présence de l'ion Br^- et sa tension d'équilibre, à la concentration fixe en ion Cl^- , varie avec la concentration de l'ion Br^- . La tension d'équilibre d'une telle électrode n'est alors plus décrite par la relation de Nernst, mais par la relation de **Nikolski** :

$$E_{I=0} = \text{cst} \pm \frac{p}{n} \lg (a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij} a_j^{|z_i/z_j|}) \quad (\text{éq.I.7})$$

où :

a_i et z_i : sont l'activité et la charge de l'ion i dont on veut déterminer la concentration,

a_j et z_j : les activités et les charges respectives des ions interférants,

K_{ij} : les coefficients de sélectivité de l'ion i par rapport aux ions interférants ($j \neq i$).

Rq : Les valeurs des coefficients de sélectivité d'une électrode idéale sont nulles. Les coefficients de sélectivité ionique de la plupart des électrodes sélectives pratiques sont compris entre 10^{-1} et 10^{-5} .

Il y a plusieurs types d'électrodes sélectives selon la nature de la membrane:

- Électrodes à membrane à conduction ionique (membrane solide et membrane liquide)
- Électrodes à membrane de diffusion gazeuse
- Électrodes à enzymes

Exemples d'électrodes sélectives : Électrodes à membrane solide

Parmi ces électrodes, on classe généralement les électrodes de verre et les électrodes à membranes cristallines.

Electrode de verre (électrode pH)

Certains types de verres se comportent comme des membranes sélectives des ions H^+ . Une fois l'équilibre réalisé entre la couche de verre hydratée et la solution dans laquelle l'électrode est plongée, il existe entre la solution et le verre une différence de potentiel dont l'expression, analogue à celle de Nernst, est proportionnelle au logarithme de l'activité de l'espèce H^+ en solution.

On constitue une chaîne électrochimique formée de deux électrodes de référence plongées dans deux solutions séparées par la paroi en verre de faible épaisseur (Fig.I.7).

La fem de cette chaîne s'écrit :

$$E_{I=0} = \text{cst} + p(\text{pH}_2 - \text{pH}_1) \quad (\text{éq.I.8})$$

La concentration en proton et donc le pH de la solution du compartiment 1 étant fixes, la mesure de la fem $E_{I=0}$ permet celle du pH de la solution 2. A 25°C on obtient :

$$E_{I=0} = \text{cst} + 0,059 \text{ pH}_2$$

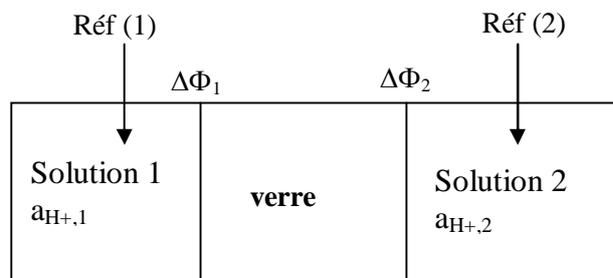


Fig.I.7 Principe de fonctionnement d'une électrode de verre.

Ils existent différents types d'électrode de verre : les électrodes de verre simples et les électrodes combinées.

- **Électrodes de verre simple**

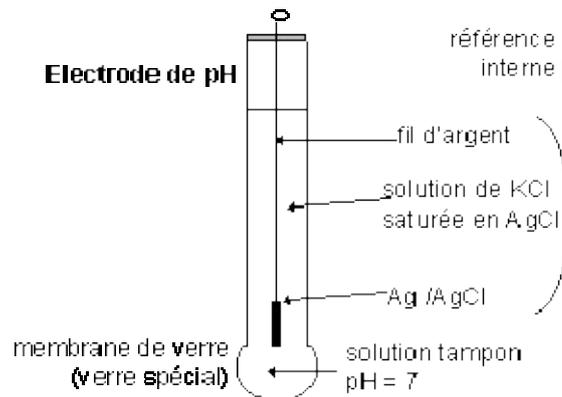


Fig.I.8 : schéma simplifié d'une électrode de verre.

L'utilisation d'une électrode en verre simple nécessite une électrode de référence externe (figure I.8).

- **Électrode de verre combinée**

L'électrode combinée de pH rassemble dans le même corps une électrode en verre et une électrode de référence externe.

L'électrode de verre est conçu pour déterminer le pH des solutions, mais aussi le suivi de la variation du pH au cours d'un titrage par neutralisation acide-base et détermination du point d'équivalence.

D'autres membranes de verre ont été développées et sont utilisées dans la fabrication d'électrodes sélectives à d'autres ions.

En modifiant la composition du verre, la membrane peut devenir préférentiellement sensible à un autre cation, Na^+ par exemple, mais elle restera légèrement sensible à l'ion H^+ . Dans les mesures, il est alors nécessaire de tenir compte de la sélectivité de la membrane vis-à-vis de l'ion à déterminer.

Analyte	Composition
Na ⁺	11 % Na ₂ O, 18% Al ₂ O ₃ , 71% SiO ₂
Li ⁺	15 % Li ₂ O, 25% Al ₂ O ₃ , 60% SiO ₂
K ⁺	27 % Na ₂ O, 5% Al ₂ O ₃ , 68% SiO ₂

Exemple de la composition de quelques électrodes de verres spécifiques

I. 5. Réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique se déroule à l'interface entre un conducteur électronique et un électrolyte. Le sens de l'évolution de la réaction électrochimique est contrôlé par le potentiel d'électrode.

L'augmentation du potentiel d'électrode au-delà du niveau d'équilibre entraîne majoritairement une réaction d'oxydation de l'espèce chimique à l'interface.

Inversement, l'abaissement du potentiel d'électrode par rapport à la valeur d'équilibre entraîne un transfert d'électrons de l'électrode vers l'électrolyte c.-à-d. la réduction de l'espèce chimique à l'interface.

L'*anode* est l'électrode reliée au pôle positif du générateur ; à sa surface s'effectue une oxydation.

La *cathode* est l'électrode reliée au pôle négatif du générateur ; à sa surface s'effectue une réduction.

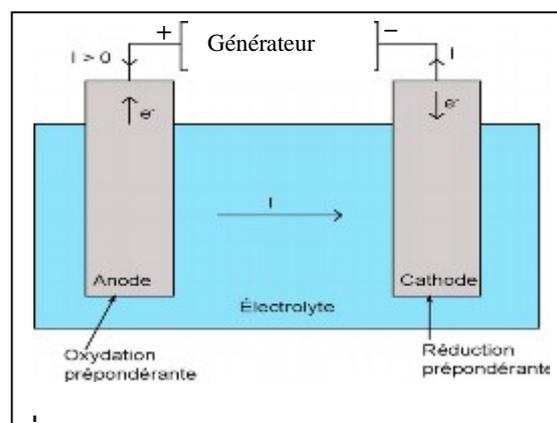


Fig.I.9 Représentation d'une cellule électrochimique d'électrolyse

Une réaction électrochimique d'oxydation est une perte d'électron d'une espèce de l'électrolyte ; une réaction électrochimique de réduction est un gain d'électron.

I. 6. Aspects thermodynamiques de la réaction électrochimique

I. 6. 1. Processus faradique et non faradique

La réaction électrochimique est un transfert d'électron(s) à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, entraînant une modification de la composition chimique de ce dernier. On parle, alors de processus faradiques, lorsque la polarisation de l'interface M/S (métal-solution) conduit à un transfert d'électron, lequel provoque une oxydation ou une réduction.

Cependant, le passage d'une certaine quantité d'électricité à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas nécessairement une transformation chimique de l'oxydant (O) en réducteur (R) ou inversement. En effet, l'existence d'une différence de potentiel à l'interface ($\Phi_M - \Phi_S$) entraîne une certaine séparation des charges de part et d'autre de l'interface, de manière similaire à ce que l'on observe dans un condensateur. Dans ce cas, il se peut que la modification de la différence ($\Phi_M - \Phi_S$) n'entraîne pas de transfert d'électron au travers de l'interface M/S, mais simplement une réorganisation de la répartition des charges au voisinage de cette interface : on parle alors de processus non faradique.

L'étude des processus non faradiques peut être réalisée lorsque l'électrode se comporte comme une électrode idéalement polarisable (EIP), lorsqu'il existe une plage de potentiel où aucun transfert d'électron n'a lieu au travers de l'interface.

I. 6. 1. a. Processus non faradiques : modélisation de la double couche

L'interface M/S est généralement polarisée, c'est-à-dire qu'il existe un excès de charge positive d'un côté de l'interface et négative de l'autre côté : on parle alors de double couche électrochimique.

Différents modèles ont été proposés afin de connaître la structure de cette double couche à savoir la répartition des charges de part et d'autre de l'interface M/S, en fonction de la différence de potentiel interfaciale ($\Phi_M - \Phi_S$).

-Le 1^{er} modèle de **Helmholtz** fut proposé en 1879. Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charge du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal, à une distance x_H de l'interface (fig. I.10).

L'interface se comporte alors comme un condensateur plan, de capacité surfacique $C_{dl} = \epsilon/x_H$, où ϵ désigne la constante diélectrique de la solution. La variation du potentiel en fonction de x au voisinage de l'interface est donc linéaire entre les valeurs Φ_M en $x = 0$ et Φ_S en $x = x_H$.

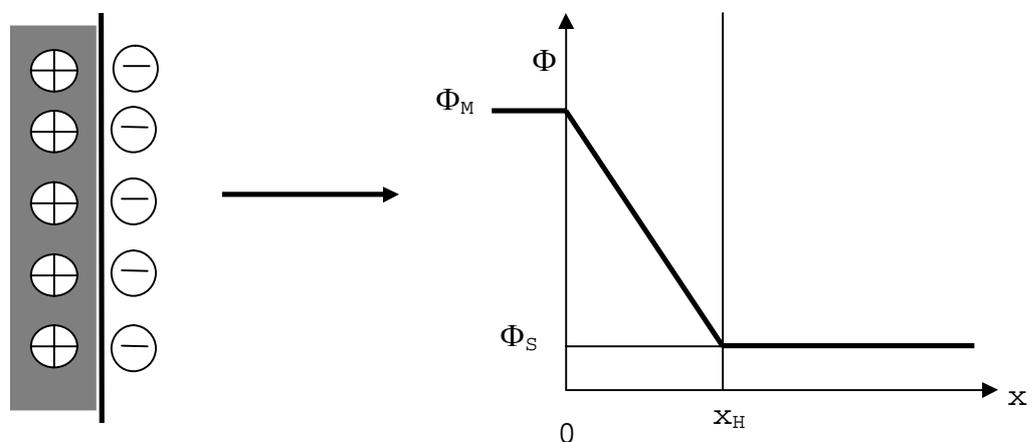


Fig. I.10 Représentation de la répartition des charges et du profil de potentiel à l'interface dans le modèle de Helmholtz.

La principale limitation de ce modèle est de ne faire intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension interfaciale dans l'expression de la capacité de double couche, ce qu'infirmant les résultats expérimentaux.

-Le 2^{ème} modèle, proposé par **Gouy et Chapman**, date de 1913. Ces deux chercheurs prévoient une double couche diffuse, où la chute de potentiel interfaciale s'atténue progressivement en fonction de la distance de l'électrode. En effet, le modèle de Gouy-Chapman considère que l'excès de charge du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace.

La répartition des charges dans la double couche simulée à un condensateur plan, supposé dans le premier modèle, n'est plus possible. En effet, la capacité équivalente

de la double couche n'est plus une constante, mais dépend notamment de la différence de potentiel interfaciale (fig. I.11). On définit alors la capacité différentielle de double couche C_{dl} :

$$C_{dl} = \partial \sigma_M / \partial (\Phi_M - \Phi_S) \quad (\text{éq.I.9})$$

où

σ_M : excès de charge surfacique du métal M (C/cm^2).

Φ_M, Φ_S : potentiel électrostatique de Galvani (potentiel interne ou interfaciale) du métal et de la solution, respectivement (V).

Lorsqu'on compare les prévisions du modèle de Gouy-Chapman aux résultats expérimentaux, on constate un bon accord au voisinage du PCN (potentiel de charge nulle), mais des différences importantes au-delà, d'où la nécessité d'affiner encore ce modèle.

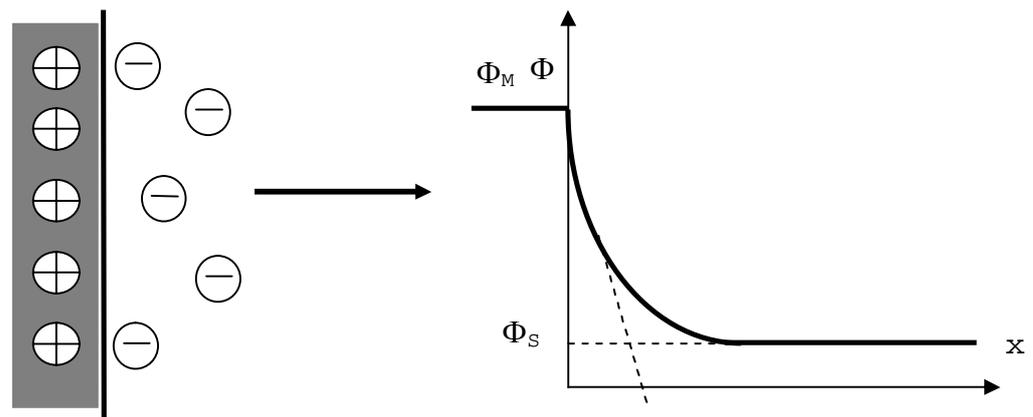


Fig. I.11 Représentation de la répartition des charges et du profil de potentiel à l'interface dans le modèle de Gouy-Chapman.

- La combinaison ou la juxtaposition des deux modèles précédents nous donne le 3^{ème} modèle, proposé en 1924 par Stern. Ce dernier postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi que d'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte, jusqu'à la zone de potentiel uniforme.

La différence de potentiel entre le métal et la solution est alors la somme de trois termes :

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_S + \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_G \quad (\text{éq.I.10})$$

Correspondant respectivement à la zone de contact (potentiel de surface), à celle de Helmholtz et à celle de Gouy-Chapman.

La capacité de la double couche est analogue à un circuit électrique contenant deux condensateurs en série : l'un correspondant à la couche compacte (C_H), l'autre à la couche de Gouy-Chapman (C_{GC}). On a donc :

$$1/C_{dc} = 1/C_H + 1/C_{GC} \quad (\text{éq.I.11})$$

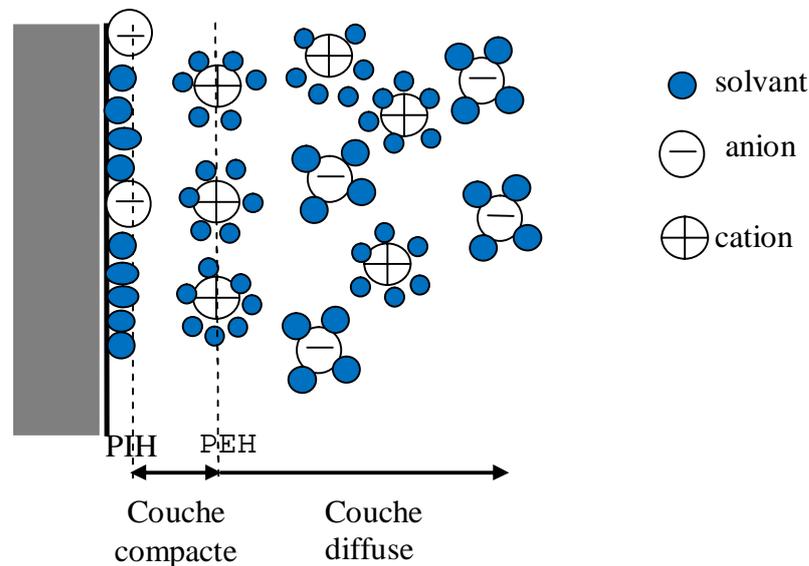


Fig. I.11 Représentation de la double couche électrochimique dans le modèle de Stern.

La capacité de Gouy-Chapman ne joue un rôle qu'au voisinage du PCN, tandis que la capacité de Helmholtz est prédominante aux concentrations d'électrolyte élevées. Dans ces conditions, il est important de mentionner que la chute de potentiel est localisée principalement dans la couche compacte, zone d'épaisseur inférieure à l'angström.

I.7. Classification des phénomènes de polarisation

La différence entre le potentiel d'une électrode traversée par un courant et le potentiel d'équilibre de celle-ci est dite polarisation d'électrode. L'étape déterminant la vitesse du processus à l'électrode dans son ensemble est appelé étape cinétiquement déterminante. Le caractère lent de telle ou telle étape est la cause directe de la polarisation d'électrode. Si l'on connaît la nature de l'étape lente, il sera préférable d'employer le terme de surtension d'électrode au lieu du terme de polarisation. La surtension c'est donc une polarisation d'électrode due au déroulement lent d'une étape bien déterminée du phénomène d'électrode global. Suivant la nature de l'étape lente, on peut distinguer plusieurs sortes de surtensions :

I. 7. 1. Polarisation de résistance

Elle est due à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Ce film peut être solide (oxyde) ou gazeux (hydrogène ou oxygène adsorbé, par exemple). L'intensité du courant de corrosion est plus faible puisque le film formé sur l'électrode introduit une résistance supplémentaire au passage du courant.

I. 7. 2. Polarisation de diffusion (concentration)

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. L'intensité du courant tend vers une valeur limite, très sensible à l'agitation.

I. 7. 3. Polarisation d'activation

Elle correspond au franchissement par des ions au niveau de l'interface métal-solution, autrement dit cette surtension a lieu quand il s'agit d'un processus de transfert de charge retardé au niveau de la double couche d'électrons, de l'électrode vers la solution ou vice versa.

Chapitre II
Cinétique
électrochimique

Chap.II : Cinétique électrochimique

L'étude thermodynamique du chapitre I indique la valeur du potentiel prise par une électrode placée dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Alors, la thermodynamique permet de prévoir le sens d'évolution du système selon le potentiel imposé à l'électrode. Cependant, elle ne peut pas nous informer sur la vitesse de cette évolution. La cinétique de telles évolutions fait l'objet de ce chapitre.

II. 1. Phénomènes électrochimiques

II. 1. a. Conducteurs électroniques et ioniques

Dans un conducteur électronique, le courant électrique est dû au déplacement des électrons. Alors que, dans un conducteur ionique, le courant électrique est dû au déplacement d'ions positifs et négatifs. Les différents types d'ions ont en général des mobilités différentes.

Chaque ion d'un électrolyte en solution participe au transport du courant électrique qui traverse la cellule de conductivité. Mais la contribution au transport du courant varie d'une espèce ionique à une autre. On définit alors une grandeur qui rend compte de l'aptitude de chaque ion à « transporter » le courant ; cette grandeur est la conductivité ionique notée λ_i .

Pour une solution diluée, on définit, alors, pour chaque ion *une conductivité molaire* (λ_i) donnée par l'expression suivante :

$$\lambda_i = 10^3 \frac{\chi_i}{c_i} \quad (\text{éq.II.1})$$

Tel que λ et χ sont les conductivités molaire et spécifique successivement de la solution.

La concentration c étant ici exprimée en mol/L, ce qui correspond à $10^{-3} c$ lorsque c est exprimée en mol/cm³.

Pour n'importe quelle solution ionique, la conductivité spécifique de la solution est la somme des conductivités ioniques des ions en solution :

$$\chi = \sum \chi_i \quad (\text{éq.II.2})$$

Exemple :

La conductivité spécifique d'une solution d'hydroxyde de sodium est égale à la somme des conductivités ioniques des ions Na^+ et OH^- :

$$\chi = \chi_{\text{Na}^+} + \chi_{\text{OH}^-}$$

La valeur de la conductivité χ peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques λ_i des ions qui constituent cette solution, ainsi que de leur concentration molaire C_i :

$$\chi = \sum \lambda_i C_i \quad (\text{éq.II.3})$$

II. 1. b. Transports de matière dans l'électrolyte

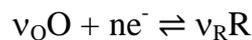
Le transport des ions dans l'électrolyte est nécessaire pour assurer le passage du courant avec le minimum de résistance électrique. Par ailleurs, les espèces électroactives, qui sont souvent des ions, doivent parvenir aux électrodes pour subir les réactions électrochimiques. Différents modes de transport de matière sont possibles :

- Le transport par migration (l'électromigration ionique), causé par le champ électrique (gradient de potentiel électrique). Il est caractérisé par la loi d'Ohm,
- Le transport par diffusion, lié aux variations de concentration résultant de la production de réaction électrochimique,
- Le transport par convection, causé par le mouvement d'ensemble du fluide électrolytique dû aux forces mécaniques (convection par agitation ou par mouvement de l'électrode).

Les lois des différents modes de transport de matière interviennent ainsi dans l'établissement de la réaction exprimant la vitesse globale effective, cette relation devant changer, non seulement avec le système électrochimique considéré, mais aussi avec les conditions de réalisation du transport massique.

II. 1. c. Vitesses de la réaction électrochimique et intensité du courant

Considérons la réaction électrochimique symbolisée par :



La vitesse de la réaction est définie par :

$$V = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{-v_O} \frac{dn_O}{dt} = \frac{1}{v_R} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{-n} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{-nF} \frac{dQ}{dt} \quad (\text{éq.II.4})$$

Où n_O , n_R , n_e représentent les nombres de moles respectifs de O, R et d'électrons transférés et Q la quantité d'électricité correspondante (en coulombs). L'équation (éq.II.4) est obtenue à partir de la loi de Faraday, qui relie la quantité d'électricité échangée au nombre de moles d'électrons transférés :

$$Q = n_e F \quad (\text{éq.II.5})$$

L'équation (éq.II.4) montre que la vitesse d'une réaction électrochimique est évidemment proportionnelle à la vitesse de transfert des électrons à la surface de l'électrode, c'est-à-dire à la densité de courant d'électrolyse i .

$$v_{/s} = \frac{1}{-nFA} \frac{dQ}{dt} = \frac{-i}{nF} \quad (\text{éq.II.6})$$

tel que

$v_{/s}$: la vitesse normalisée par unité de surface d'électrode,

i : densité de courant exprimée en A/cm^2 , $i = I/A$ et I présente l'intensité de courant en A.

On peut également définir, de manière similaire, la vitesse v_{ox} et v_{red} de la réaction d'oxydation et de réduction successivement :

$$V_{ox} = + \frac{I_{ox}}{nFA} = + \frac{i_{ox}}{nF} \quad (\text{éq.II.7})$$

$$V_{red} = - \frac{I_{red}}{nFA} = - \frac{i_{red}}{nF} \quad (\text{éq.II.8})$$

I_{ox} et i_{ox} sont respectivement l'intensité du courant et la densité de courant relatives à la réaction d'oxydation, alors que I_{red} et i_{red} sont respectivement l'intensité du courant et la densité de courant relatives à la réaction de réduction.

Par convention, on a :

la densité de courant d'oxydation est positive : $i_{ox} > 0$

la densité de courant de réduction est négative : $i_{red} < 0$

Rq : Dans l'équation (éq.II.7), le signe + provient du fait que, dans la réaction d'oxydation de R, l'électron est un produit et non un réactif, donc son coefficient stœchiométrique est égal à +n.

II. 2. Polarisation et surtension d'une électrode

* A l'abandon dans un électrolyte, une électrode prend une tension, dite tension d'abandon : $E_{i=0}$.

- Si la tension $E_{i=0}$ caractérise un équilibre véritable reproductible (elle correspond à un équilibre entre espèces présentes en concentration non négligeable) :



Elle obéit à la loi de Nernst :

$$E_{i=0} = E_{th} = E + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (\text{éq.II.9})$$

Exemple : électrode de Cu dans une solution contenant ces ions Cu^{2+} , le potentiel pris par cette électrode est calculé par la loi de Nernst.

- S'il n'en n'est pas ainsi, c.-à-d. que l'électrode n'est pas placée dans des conditions

d'équilibre thermodynamique, le potentiel d'abandon $E_{i=0}$ de cette électrode est mal définie et peu reproductible.

Exemple : électrode de fer plongée dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4).

*Si maintenant, on fait passer un courant dans le système, à l'aide d'un dispositif électrique, une réaction se déroule sur l'électrode et celle-ci prend une tension $E \neq E_{i=0}$. On dit qu'elle se polarise et on appelle *polarisation* π d'une électrode, la différence entre le potentiel appliqué E à l'électrode et son potentiel d'abandon :

$$\pi = E - E_{i=0} \quad (\text{éq.II.10})$$

π peut être négative ou positive

Si $E_{i=0} = E_{th}$ la polarisation de l'électrode prend le nom de *surtension* (η) qui présente la différence entre la tension, E , de l'électrode et sa tension d'équilibre, E_{th} :

$$\eta = E - E_{th} \text{ (Volt)} \quad (\text{éq.II.11})$$

Rq : La tension E (donc la surtension) atteint souvent très rapidement une valeur constante pour une densité de courant donnée. On dit que l'électrode est dans un état stationnaire surtension (η) faible (électrolyte agité ou électrode est en mouvement). Si l'électrode n'atteint pas rapidement cet état stationnaire, donc elle est dans un état évolutif (instable).

II. 3. Surtension et affinité électrochimique

On suppose toujours qu'on a une seule réaction : $\sum_i \nu_i M_i + n e^- \leftrightarrow 0$ qui se déroule sur l'électrode et que $E_{i=0} = E_{th}$.

Donc si le courant n'est pas nul : $i \neq 0 \Rightarrow$ la surtension $\eta = E - E_{th}$.

Le signe de la surtension définit le sens dans lequel se déroule la réaction électrochimique. Ce sens est celui pour lequel l'affinité électrochimique (\tilde{A}) de la réaction est positive.

L'affinité électrochimique d'une réaction est donnée par la relation :

$$\tilde{A} = -\tilde{\Delta G} = -(\Delta G + nFE) \quad \text{on a : } e = \eta + E_{th} = \eta - \frac{\Delta G}{nF}$$

$$\tilde{A} = -\Delta G - nFE_{th} - nF\eta = -\Delta G - nF\left(-\frac{\Delta G}{nF}\right) - nF\eta$$

$$\tilde{A} = -nF\eta \quad (\text{éq.II.12})$$

Si on a une réaction d'oxydation (c.à.d $n < 0$), on aura : $\eta > 0$,

Inversement pour une réaction de réduction, on aura : $\eta < 0$.

On voit que : $i \times \eta \geq \text{toujours}$

C'est la relation qu'on appelle inégalité de Donder Pourbaix.

Une réaction électrochimique ne peut se dérouler que dans le sens d'une oxydation si sa surtension est positive, d'une réduction si sa surtension est négative.

Rq : $i \times \eta = 0$ à l'équilibre.

II. 4. Courbes courant-potentiel

Une courbe courant-potentiel permet d'étudier, pour un système (une électrode/électrolyte), la cinétique globale du système. Celle-ci résulte à la fois de la *cinétique de la réaction électrochimique* et de la *cinétique, du transport de matière*.

On sera, donc, renseigné sur la vitesse d'une réaction électrochimique, en étudiant les variations $E = f(i)$ ou $i = f(E)$ appelées les courbes de polarisation ou courbes intensité-potentiel. La courbe $\eta = f(i)$ est appelée aussi courbe de polarisation (passe par l'origine) de la réaction.

II. 4. a. Allure de la courbe courant-potentiel

La figure II.1 présente l'allure de la courbe de polarisation : la variation de la vitesse de la réaction électrochimique correspondante en fonction de la tension.

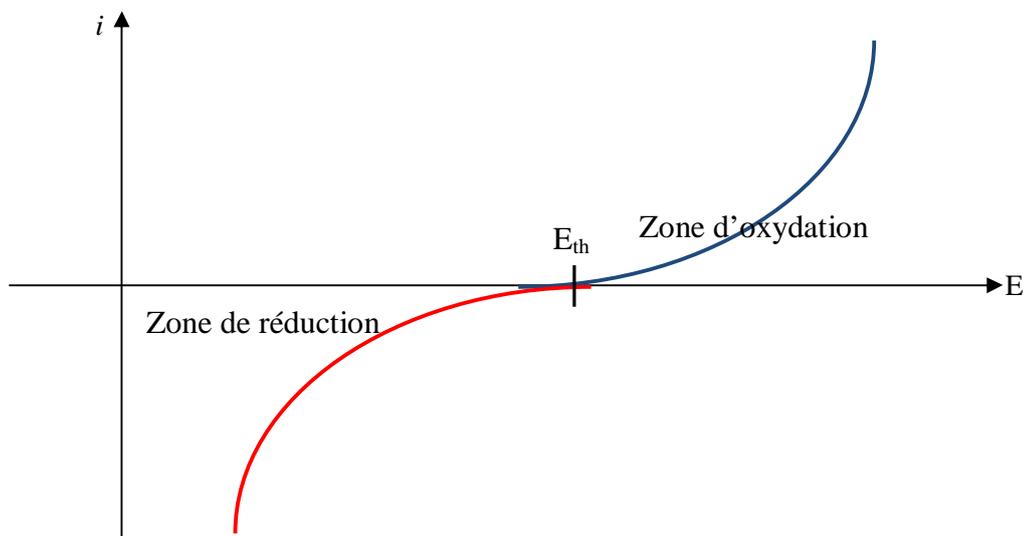


Fig.II.1 Courbe de polarisation i - E .

A différentes valeurs de potentiel imposé, on peut avoir les cas suivants :

- $E = E_{th} \Rightarrow i = 0$, le système est en équilibre électrochimique
- $E > E_{th} \Rightarrow i > 0$, on a une oxydation
- $E < E_{th} \Rightarrow i < 0$, on a une réduction

II. 4. b. Tracé d'une courbe intensité-potentiel

Pour tracer les courbes de polarisation, on réalise le montage présenté ci-dessous.

Ce montage à trois électrodes permet de mesurer les potentiels des deux électrodes et le courant électrique. Les deux électrodes sont appelées *électrode de travail* (ET) et *contre électrode* (CE) ou électrode auxiliaire. Une différence de potentiel est établie entre l'électrode étudiée (ET) et la contre électrode qui permet de fermer le circuit.

La tension de l'électrode de travail est mesurée par rapport à la troisième électrode qui est une électrode de référence (ER).

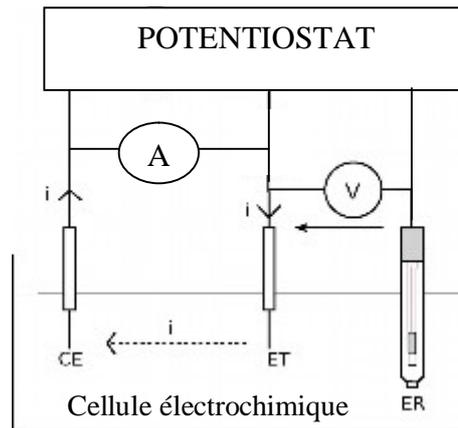


Fig.II.2 Principe du montage à trois électrodes.

Le *potentiostat* est un appareil qui remplit un double rôle : générateur de signaux d'une part et imposition et contrôle de paramètre (tension ou courant) d'autre part.

Rq : - montage potentiostatique dans lequel la différence de potentiel V est imposée par un potentiostat, en appliquant une ddp entre électrode de travail et l'électrode de référence, on établit ainsi la courbe $I = f(E)$. Cette méthode expérimentale constitue la voltampérométrie.

- montage intensiostatique, c'est l'intensité du courant I traversant l'électrode qui est imposée au cours du temps par l'intensiostat ou le galvanostat.

II. 5. Vitesse d'une réaction d'électrode

L'électrode est supposée réversiblement polarisable, la tension de l'électrode obéissant à la loi de Nernst ($E_{i=0} = E_{th}$). La surtension (η) dépend de la densité de courant (i) qui représente la vitesse de la réaction d'électrode.

La relation $\eta = f(i)$ fait donc intervenir une constante de vitesse (k) et dépend des concentrations des réactifs.

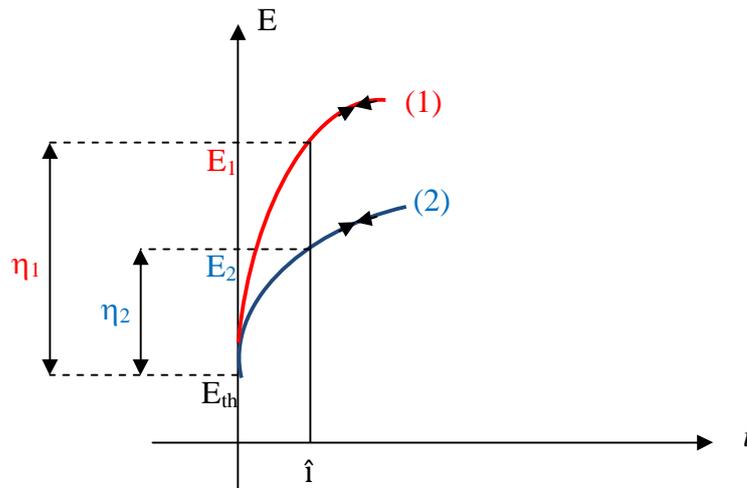


Fig.II.3 Vitesse d'une réaction

Pour une densité de courant imposé (\hat{i}) :

- si $|\eta|$ est élevée \rightarrow la réaction d'électrode est lente. (constante de vitesse et concentration faible) \rightarrow courbe (1).
- si $|\eta|$ est faible \rightarrow la réaction d'électrode est rapide. (constante de vitesse et concentration élevées) \rightarrow courbe (2).

Rq : Les causes de cette surtension sont diverses :

- agitation de l'électrolyte,
- concentration et nature de l'électrolyte,
- nature de l'électrode, etc.

Lorsque l'agitation et la concentration sont fortes \rightarrow les potentiels mesurés sont stables et la surtension est faible.

Exemple : comparaison entre les vitesses d'une même réaction d'électrode :



On remarque que, pour un pH donné, la surtension pour le dégagement de H_2 dépend

de la nature du métal et vaut environ -0,1 V (platine), -0,4 V (fer), -0,8 V (zinc), -1,4 V (mercure).

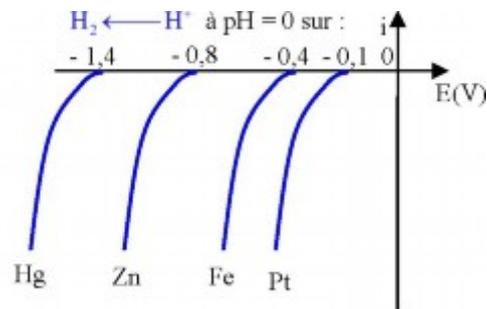


Fig. II.4 Courbes de surtension intensiodynamiques relatives à la décharge des ions H^+ sur différents métaux

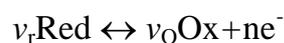
La vitesse de la réaction étudiée décroît dans l'ordre : $Pt \rightarrow Fe \rightarrow Zn \rightarrow Hg$.

Rq : - La comparaison avec les résultats de la manipulation, montre qu'à l'abandon une électrode est d'autant plus stable que la réaction qui s'y déroule est plus rapide.

- L'électrode de mercure est presque indifférente vis-à-vis cette réaction.

II. 6. Réversibilité d'un système électrochimique

La réaction électrochimique suivante :



fait intervenir deux phénomènes de natures et de vitesses différentes :

- **le transport de charge (TC)** à l'interface (l'échange électronique) qui présente une constante de vitesse k ;
- **le transport de matière (TM)**, qui permet l'approvisionnement en réactif à l'électrode et l'évacuation du produit formé à l'électrode. Ce mode de transport est caractérisé par une constante de vitesse k_d .

Suivant la vitesse de la réaction, on peut distinguer les cas suivants :

a. Système réversible (rapide)

La réaction est rapide dans les deux sens (constante de vitesse : k grande). Le phénomène cinétique limitant est **le transport de matière**, quelle que soit la valeur du potentiel d'électrode.

Une faible surtension (η) positive ou négative suffit à provoquer le passage d'un courant important. La pente $(\frac{di}{dE})_{i=0}$ est faible.

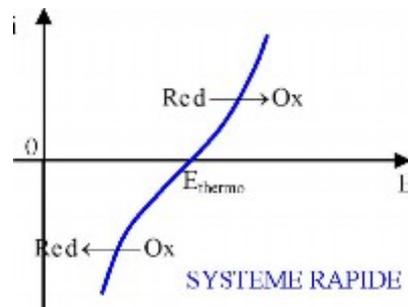


Fig.II.5 L'aspect général de la courbe i - E

(au voisinage de l'équilibre) pour un système réversible.

Exemple : électrode de platine immergée dans une solution d'ions ferreux et ferriques.

La réaction : $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

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

- La courbe (a) est tracée à partir d'une solution ne contenant quasiment que des ions Fe^{2+} (réducteur seul).

A l'équilibre, $E_{\text{eq}} = E_a < E_{\text{th}}$ car $[\text{Fe}^{2+}] \gg [\text{Fe}^{3+}]$

En appliquant $E > E_a$, on provoque uniquement l'oxydation de $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

- La courbe (b) est tracée à partir d'une solution ne contenant quasiment que des ions Fe^{3+} (oxydant seul).

A l'équilibre, $E_{eq} = E_c > E_{th}$ car $[Fe^{3+}] \ll [Fe^{2+}]$

En appliquant $E < E_c$, on provoque seulement la réduction de Fe^{3+} .

- Si la solution contient un mélange identiques de Fe^{3+} et Fe^{2+} la courbe de polarisation du système (c) est la somme des courbes (a) et (b) car la densité de courant globale i , suite à une surtension appliqué au système, est la somme des densités de courant anodique et cathodique :

$$i_{global} = i_a + i_c \quad (\text{éq.II.13})$$

Au potentiel d'équilibre E_{eq} , la densité de courant est nulle ($i=0$) et les réactions opposées ont même vitesse :

$$i_a^0 = -i_c^0 = i^0$$

i^0 s'appelle la densité de courant d'échange ; elle est importante, de l'ordre de 10^{-3} à 1 A/dm^2 , pour les systèmes rapides.

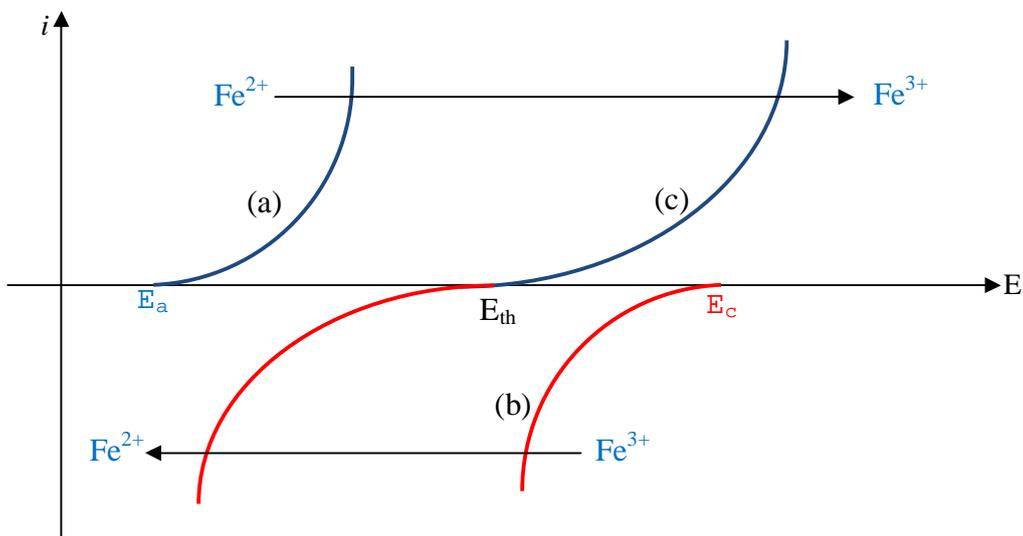


Fig.II.6 Courbes de polarisation i - E relatives au système Fe^{3+}/Fe^{2+}

Rq : - i^0 est défini seulement pour un système électrochimique constitué d'un seul couple redox.

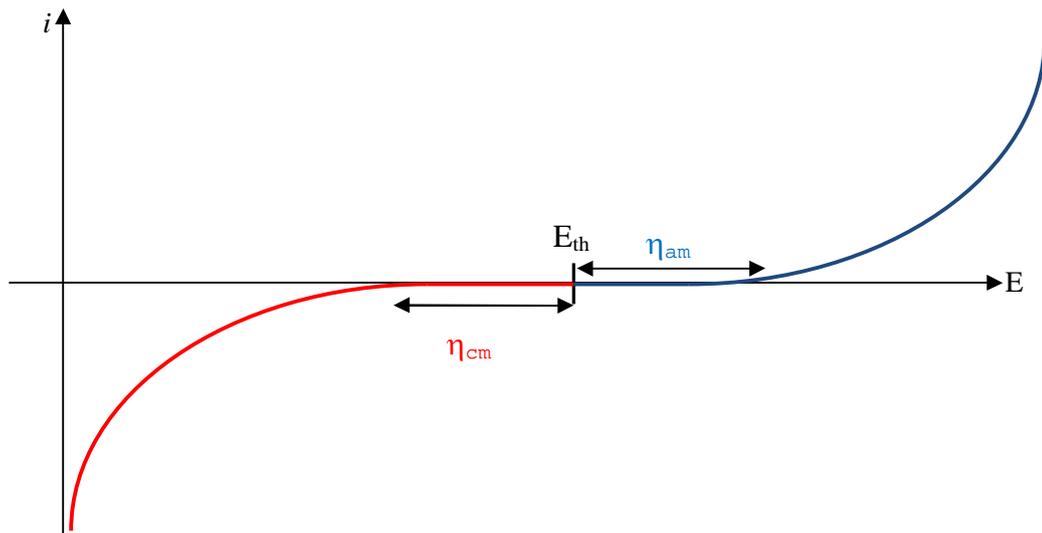
- Pour un système rapide, la densité de courant d'échange i^0 est nettement supérieure à celle d'un système lent.

b. Système lent (irréversible)

La réaction est lente dans les deux sens. Le phénomène cinétique limitant est *le transport de charge*, quelle que soit la valeur du potentiel d'électrode.

Une surtension minimale (η_m) doit être appliquée de part et d'autre du potentiel thermodynamique (E_{th}) pour qu'un courant puisse passer, donc pour que la réaction puisse se produire.

Dans la partie de la courbe où le courant reste nul ($i=0$), l'électrode est dite indifférente vis à vis du système considéré (on l'appelle électrode idéalement polarisable). Exemple : système H_2/H^+ sur une électrode de mercure.



La réaction est lente dans un seul sens

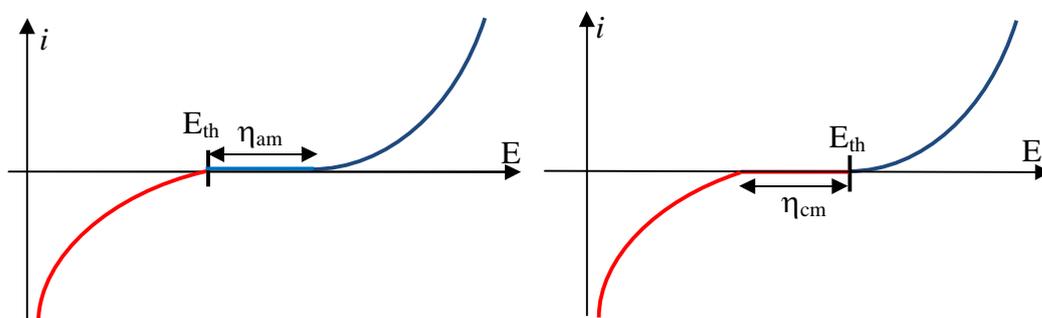


Fig.II. 7 : Courbes courant-potential pour un système lent

N.B. :

La réaction peut être lente dans un seul sens. Il existe alors une surtension minimale soit :

- cathodique, exp : dépôts de certains métaux (Fe, Ni, Cr).
- anodique, exp : dégagement anodique d'O₂ sur platine poli.

La courbe de polarisation dans ce cas est très dissymétrique.

II. 7. Modification de la tension

Du point de vue modification éventuelle (de la surface) de l'électrode, on distinguera :

- **électrodes réversiblement polarisables** (souvent dites impolarisables)

Elles reprennent leur potentiel d'abandon initial $E_{i=0}$ après avoir été traversées par un courant. L'interface ne subit pas de modifications irréversibles (sa nature n'a pas été changée). **Exemple** : une électrode de première espèce au voisinage de l'équilibre.

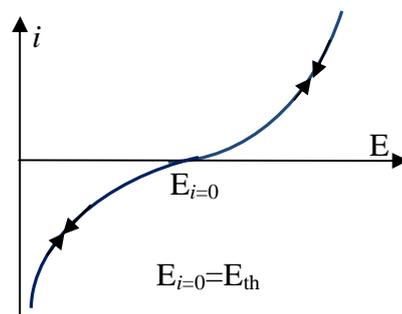


Fig. II. 8 Courbe i-E pour une électrode réversiblement polarisable.

- **électrodes irréversiblement polarisables (simplement polarisables)**

Elles ne reprennent pas leur potentiel d'abandon initial $E_{i=0}$ après avoir été traversées par un courant.

La nature de l'interface a été modifiée.

$$\pi_r = E'_{i=0} - E_{i=0} \quad (\text{éq.II.14})$$

π_r : c'est la polarisation rémanente de l'électrode,

$E_{i=0}$: tension d'abandon avant passage du courant,

$E'_{i=0}$: tension d'abandon après passage du courant.

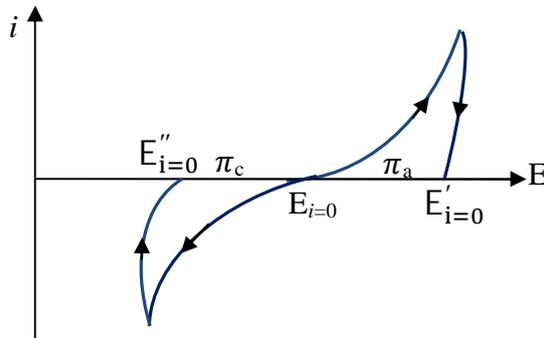


Fig. II. 9 Courbe i - E une électrode irréversiblement polarisable.

Exemple : formation d'un dépôt, un oxyde superficiel ou une gaine gazeuse autour de l'électrode.

Rq : on appelle souvent dépolarisation la disparition (spontanée ou provoquée) de cette polarisation rémanente.

II. 8. Réducteur métallique

Lorsque l'électrode est de premier type, le métal le constituant peut jouer le rôle de réducteur et être oxydé par réaction électrochimique. L'espèce n'a alors pas à diffuser puisqu'elle est déjà présente sur l'électrode, la courbe d'oxydation de l'électrode constitue là un mur qui ne peut pas être dépassé. En réduction, l'intensité est limitée par la diffusion des ions Cu^{2+} .

Exemple : Electrode de cuivre plongée dans une solution contenant ces cations métalliques (Cu^{2+}) à la concentration de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

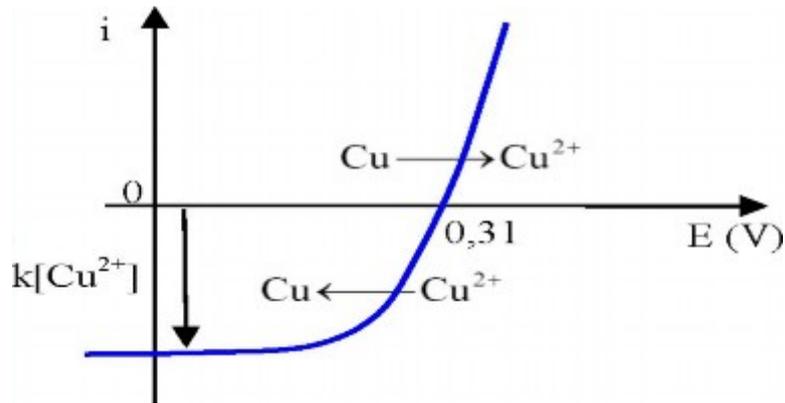


Fig. II. 10 Courbe i - E relative au système Cu/Cu^{2+}

Pour le couple : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}_{(s)}$, la loi de Nernst donne :

$$E = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,31 \text{ V.}$$

Puisque Cu^{2+} est une espèce en solution, on aura un palier de diffusion pour la réduction de Cu^{2+} . Par contre, aucun palier ne sera observé pour l'oxydation du cuivre métallique.

II. 9. Cinétique électrochimique en régime stationnaire : η d'activation, couche de diffusion

Lorsque la convection est suffisante pour assurer un renouvellement continu du voisinage de l'électrode (au-delà de δ) en réactif, un régime stationnaire est établi entre la consommation de l'espèce électroactive et son renouvellement par convection.

Dans ces conditions, on aura au contact de l'électrode, une couche d'électrolyte immobile qu'on appelle : *couche de diffusion ou couche limite de Nernst*.

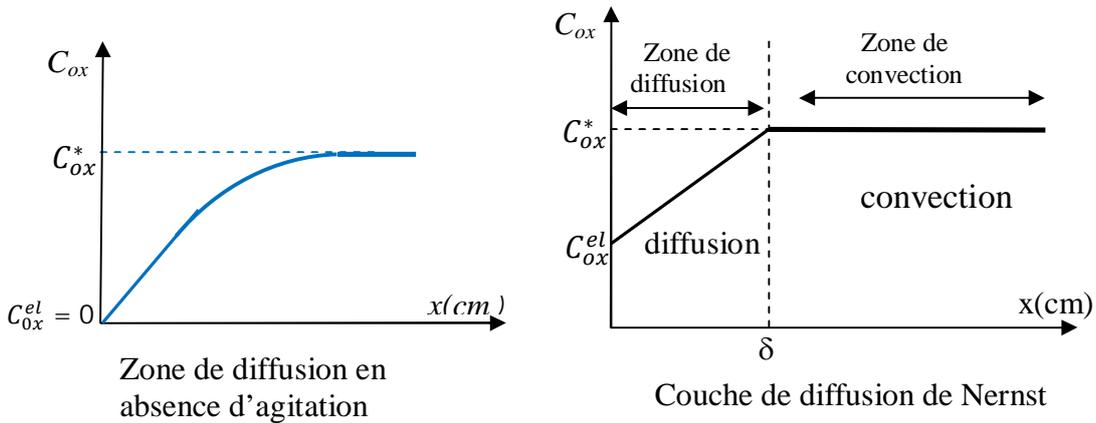


Fig. II. 11 Profil de concentration de l’espèce électroactive réagissant à l’électrode en fonction de la distance à l’électrode en régime de diffusion.

Rq : dans l’étude qui suit, on suppose que les espèces électroactives parviennent à l’électrode par diffusion uniquement (utilisation d’électrolyte support).

Le gradient de concentration est constant et localisé dans la couche de diffusion, sa valeur est égal à :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C_{ox}^*(t) - C_{ox}^{el}(t)}{\delta_x(t)} \quad (\text{éq.II.15})$$

C_{ox}^* : concentration de l’espèce ox au sein de la solution,

C_{ox}^{el} : concentration de l’espèce ox à l’interface ($x=0$),

δ : l’épaisseur de la couche de diffusion.

Le flux de diffusion J_{ox} , de l’espèce ox, est constant dans toute la zone où règne le gradient de concentration ($0 < x < \delta$).

La réaction électrochimique globale met en jeu un processus de diffusion et en même temps un processus de transfert de charge.

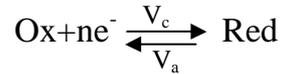
Lorsqu’un mécanisme réactionnel comprend une succession d’étapes élémentaires dont l’une est infiniment plus lente, on dit que cette étape est limitante.

La cinétique de la réaction électrochimique permet de discerner deux cas :

II. 10. Cinétique d'activation pure

C'est le cas lorsque le transfert de charge règle seul la vitesse de la réaction électrochimique globale. La relation obtenue est celle de Butler - Volmer (B.V).

Considérons la réaction symbolisée par :



qui se déroule (dans un sens anodique ou cathodique) sur l'électrode étudiée et qui est du premier ordre par rapport à ox et red. Le courant total traversant l'électrode est la somme algébrique des deux courants i_a et i_c auxquels correspondent respectivement les vitesses de réaction V_a et V_c .

La relation de Butler – Volmer est la suivante :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{éq.II.16})$$

Cette équation exprime la loi fondamentale de la surtension en régime pur de transfert de charge.

Tel que :

i : densité de courant globale qui traverse l'interface (mA/cm^2),

i_0 : densité de courant d'échange,

α et β : sont les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,

η : la surtension d'activation : $\eta = e - e_{th}$.

N.B. : - ici, on suppose que α et β sont indépendants du potentiel e .

- Pour une même surtension, la vitesse d'une réaction d'électrode est d'autant plus grande que i_0 est plus élevée (i_0/nF).

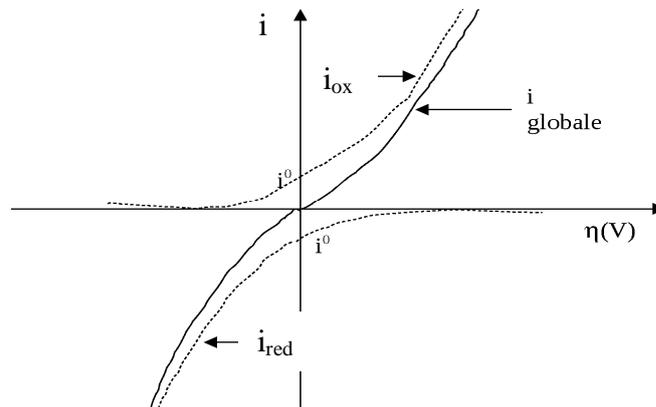


Fig. 12 Courbe de polarisation d'une réaction électrochimique régie par la réaction de transfert

Lois limites de la surtension :

Deux cas particuliers sont importants :

II. 10. A. Cas des fortes surtensions : Approximation de Tafel

Si η est assez élevée ($|\eta| \geq 100$ mV), le courant de la réaction inverse devient négligeable devant celui de la réaction directe. On peut avoir deux cas :

- Suffisamment loin de l'équilibre et dans le cas d'une oxydation : le terme correspondant à la réduction devient négligeable devant celui d'oxydation et l'équation II.16 se réduit à :

$$i_a = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (\text{éq.II.17})$$

Après l'utilisation des logarithmes décimaux, on obtient l'expression linéaire de Tafel ($\log i = f(\eta)$) :

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{1}{b_a} \eta_a \quad (\text{éq.II.18})$$

Où :

$$b_a = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \quad (\text{éq.II.19})$$

- La même démarche de calcul reste valable pour la partie cathodique, à savoir que

η est grande et négative, donc on aura :

$$|i_c| = i_0 \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{éq.II.20})$$

en échelle semi-logarithmique, on a :

$$\log |i_c| = \log i_0 + \frac{1}{b_c} \eta_c \quad (\text{éq.II.21})$$

Où:
$$b_c = \frac{-2,3RT}{\beta n F} \quad (\text{éq.II.22})$$

Loin de l'équilibre, on a alors, l'existence de deux branches linéaires $\log i = f(\eta_a \text{ ou } \eta_c)$ dites droites de Tafel de pentes b_a ($2,3RT/\alpha n F$) et b_c ($-2,3RT/\beta n F$) et qui présentent les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique respectivement.

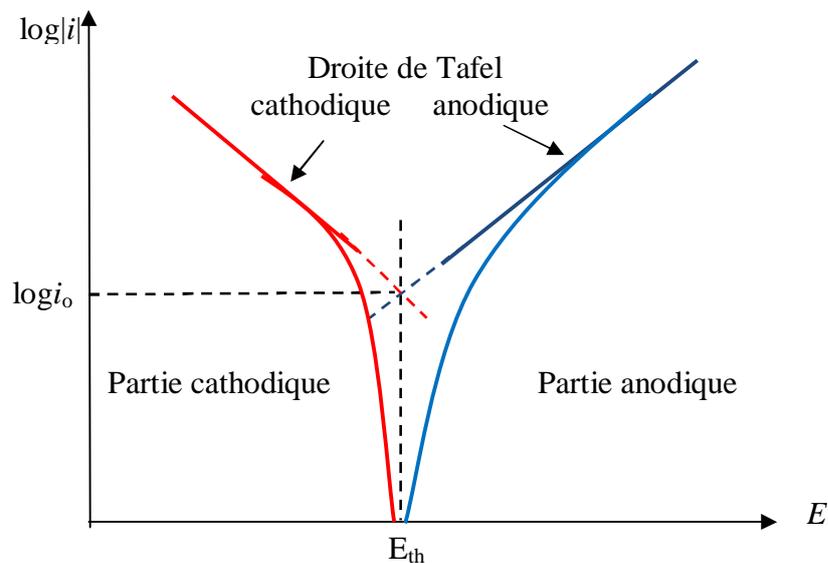


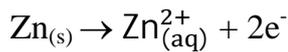
Fig. 13 Droites de Tafel (coordonnées semi-logarithmiques)

- Rq :** - la densité de courant d'échange (i_0) est déterminée à partir de l'intersection des deux droites de Tafel qui se coupent sur l'axe des abscisses ($\eta=0$: $E=E_{th}$).
- à partir des pentes des deux branches anodique et cathodique, on peut déduire les coefficients de transfert de charge α et β (connaissant n).

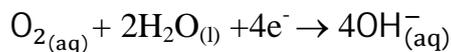
Exemple :

C'est par exemple le cas de la corrosion du zinc dans une solution aqueuse de NaCl aérée. Dans ce cas, deux demi-réactions électrochimiques différentes se déroulent simultanément sur l'électrode :

- une demi-réaction anodique ($i_{a,Zn}$) qui correspond à l'oxydation du zinc :



- une demi-réaction cathodique (i_{c,O_2}) correspondant à la réduction de dioxygène dissous :



Au potentiel de corrosion (ou potentiel d'abandon), $E = E_{corr}$ et $i = 0$.

On a donc:

$$i = i_{a,Zn} + i_{c,O_2} = 0$$

Il se dissout autant de moles de zinc qu'il se réduit de moles de dioxygène dissous. Si on applique une polarisation $\pi = (E - E_{corr})$ à l'électrode, un courant anodique (si $\pi > 0$) traversera l'électrode. En utilisant la loi de Bütler- Völmer qui permet de décrire le comportement de l'électrode mixte, on aura alors :

$$i = i_{a,Zn} + i_{c,O_2} = i_{corr} [\exp(\pi/\beta_{a,Zn}) - \exp(-\pi/\beta_{c,O_2})] \quad (\text{éq.II.23})$$

où :

i : densité de courant.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

$i_{a,Zn}$: densité de courant pour la demi réaction anodique.

i_{c,O_2} : densité de courant pour la demi réaction cathodique.

π : polarisation d'électrode.

$\beta_{a,Zn}$: coefficient anodique de Tafel $(\frac{RT}{\alpha nF})$.

β_{c,O_2} : coefficient cathodique de Tafel $(\frac{RT}{\beta nF})$.

Suffisamment loin de l'équilibre, l'un des deux termes de l'équation devient négligeable devant l'autre. La représentation de $\text{Log } i$ en fonction du potentiel, appelée diagramme d'Evans, fait alors apparaître deux droites (figure I.14). L'intersection de ces deux droites permet la détermination de i_{corr} .

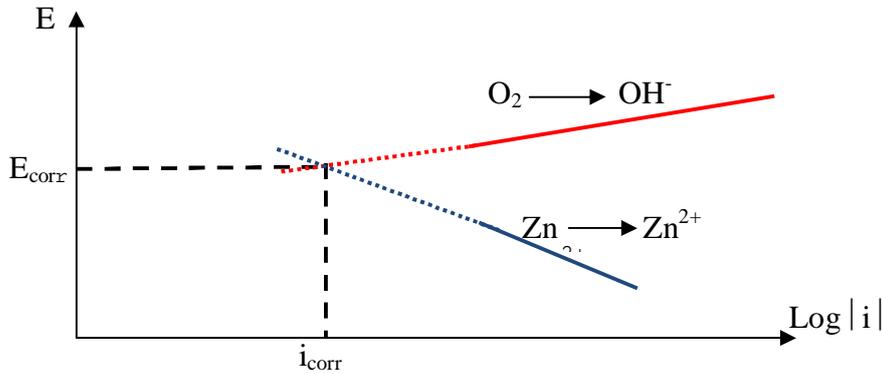


Figure I.14 Diagramme d'Evans permettant la détermination du courant et du potentiel de corrosion pour une électrode mixte (zinc plongeant dans une solution aqueuse de NaCl aérée). Les droites sont obtenues dans l'approximation de Tafel (fortes surtensions).

II. 10. B. Cas de faibles surtensions : Approximation à l'origine ($|\eta| \leq 10 \text{ mV}$)

Au voisinage de l'équilibre, lorsque η est petit, un développement limité de la formule de la surtension conduit à :

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta \quad (\text{éq.II.24})$$

La densité de courant est donc proportionnelle à la surtension.

On a $i = \frac{I}{S}$, on aura alors :

$$I = \frac{S n F i_0}{RT} \eta$$

La quantité $\frac{RT}{S n F i_0}$ ayant la dimension d'une résistance est notée R^* et appelée résistance d'activation.

On a donc au voisinage de l'équilibre :

$$\eta = R^* \cdot I \quad \text{et} \quad R^* = RT / nFi_0$$

Rq : Il faut prendre en garde que l'approximation à l'origine n'est valable que dans un domaine très étroit, dépendant du nombre n.

II. 11. Cinétique de diffusion pure (transfert de masse)

C'est le cas lorsque la réaction d'électrode est infiniment rapide par rapport à la diffusion (réaction contrôlé par le transport de matière).

Si on a la réaction suivante : $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$

L'expression de la densité de courant i_d se déduit de l'expression de la première loi de Fick :

$$J_{Ox}^{el} = J_{Ox}(x=0) = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right) \quad \text{et} \quad J = \frac{i}{nF}$$

tel que :

J_{Ox} : le flux de l'espèce ox (mol /m²s),

D_{Ox} : coefficient de diffusion de l'espèce ox (m²/s) et

$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}$: présente le gradient de concentration de l'espèce ox localisé dans la couche de diffusion de Nernst (présentée dans la figure II.11).

Selon l'hypothèse de Nernst, la vitesse de la réaction, régie par l'étape de diffusion, a pour expression :

$$V_c = J_{red} = \frac{i}{nF} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{el} = -D_{Ox} \left(\frac{[Ox]_s - [Ox]_{el}}{\delta_{Ox}} \right)$$

$$\text{Ce qui donne :} \quad i_c = -nFD_{Ox} \left(\frac{[Ox]_s - [Ox]_{el}}{\delta_{Ox}} \right) \quad (\text{éq.II. 25})$$

$$V_a = J_{oxy} = \frac{i}{nF} = D_{red} \left(\frac{\partial C_{red}}{\partial x} \right)_{el} = D_{red} \left(\frac{[red]_s - [red]_{el}}{\delta_{red}} \right)$$

On aura:
$$i_a = nF D_{red} \left(\frac{[red]_s - [red]_{el}}{\delta_{red}} \right) \quad (\text{éq.II.26})$$

La vitesse de la réaction régit par la diffusion est maximale lorsque $[ox]_{el} = 0$ (ou $[red]_{el} = 0$), la valeur correspondante du courant est appelée courant limite de diffusion, noté i_{∞} .

Alors, on aura :

$$i_{c\infty} = -nF \frac{D_{ox}}{\delta_{ox}} [ox]_s = -K_{d(ox)} \cdot [ox]_s \quad (\text{éq.II.27})$$

$$i_{a\infty} = nF \frac{D_{red}}{\delta_{red}} [red]_s = K_{d(red)} \cdot [red]_s \quad (\text{éq.II.28})$$

Le régime pur de diffusion, l'électrode est considérée comme étant à l'équilibre et la loi de Nernst reste applicable.

- Lorsque $i=0$ le potentiel à l'équilibre correspond à : $E_{i=0} = E^{\circ} + 0.06 \log([ox]_s / [red]_s)$
- Lorsqu'un potentiel est appliqué, il y a consommation et production d'espèce électroactive à la surface de l'électrode ($[ox]_{el} \neq [ox]_s$ et $[red]_{el} \neq [red]_s$).

L'équilibre reste établie à la surface de l'électrode : $E = E^{\circ} + 0.06 \log([ox]_{el} / [red]_{el})$

La tension de l'électrode : $E = E_{th} + \eta_{diffusion}$ peut être écrite :

$$E = E^{\circ} + 0.06 \log([ox]_s / [red]_s) + 0.06 \log\left(\frac{[ox]_{el}}{[red]_{el}} \cdot \frac{[red]_o}{[ox]_o}\right)$$

$$E = E^{\circ} + 0.06 \log([ox]_s / [red]_s) + 0.06 \log\left(\frac{i_{c\infty} - i}{i_{a\infty} - i} \cdot \frac{i_{a\infty}}{i_{c\infty}}\right)$$

Les concentrations $[ox]_s$ et $[red]_s$ sont remplacés par les courants limites $i_{c\infty}$ et $i_{a\infty}$ selon les équations (éq.II.27) et (éq.II.28).

Alors, on obtient en régime de diffusion la relation suivante :

$$E = E_{1/2} + 0,06 \log \frac{i - i_{c\infty}}{i_{a\infty} - i} \quad (\text{éq.II.29})$$

Tel que :
$$E_{1/2} = E^{\circ} + 0,06 \log(K_{d(red)} / K_{d(ox)}) \quad (\text{éq.II.30})$$

La courbe correspondante à la forme représentée sur la figure suivante :

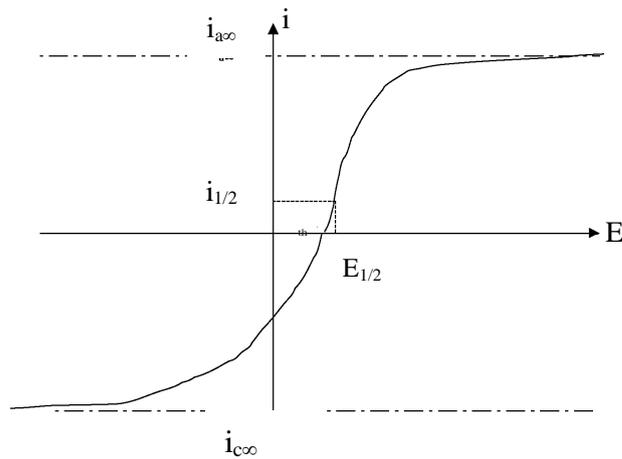


Fig. II. 15 Courbe de polarisation d'une réaction électrochimique régie par la diffusion

- Au point d'inflexion de la courbe : $i=f(e)$, la densité de courant est : $i_{1/2} = \frac{i_{a\infty} + i_{c\infty}}{2}$ qui correspond à la tension de demi-vague $E_{1/2}$.

$E_{1/2}$ est caractéristique du système red/ox et ne dépend pas de leurs concentrations. Il dépend du potentiel standard (E°) de la demi-réaction et est souvent utilisé pour identifier les constituants d'une solution.

- $K_{d(\text{red})}$ et $K_{d(\text{ox})}$ sont des constantes de vitesse : $K_d = \frac{D}{\delta}$

Rq : En pratique, i_0 n'est évidemment jamais infini et il existe toujours une surtension d'activation inférieure à la surtension de diffusion: $\eta_a \ll \eta_d$.

On peut citer comme méthodes : la polarographie et la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel où la cinétique de la réaction d'oxydation ou de réduction est limitée par la vitesse de transfert de masse de l'analyte vers la surface de l'électrode.

II. 11. 1. La polarographie

Les courbes polarographiques sont utilisées pour analyser une solution diluée d'un système red/ox ou d'un sel métallique.

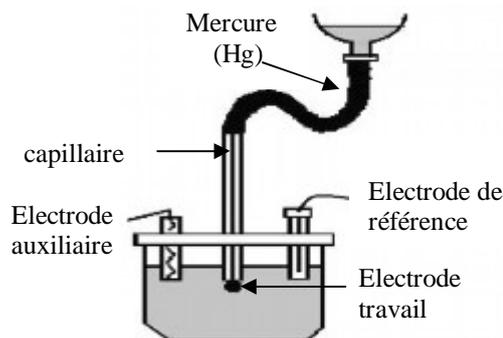


Fig. II. 16 Montage potentiostatique : Polarographie

Electrode de travail : est une goutte de mercure périodique renouvelée.

Cette méthode reste applicable si plusieurs réactions anodiques ou cathodiques rapides peuvent se succéder sur l'électrode, à condition que :

- leurs tensions de demi-vague soient suffisamment différentes,
- les concentrations des espèces électroactives soient assez faibles.

Les processus correspondant aux divers systèmes n'interfèrent pas alors et peuvent être étudiés sur la même courbe. La figure II. 17, présente une courbe polarographique correspondante à la réduction des ions de cuivre et cadmium successivement.

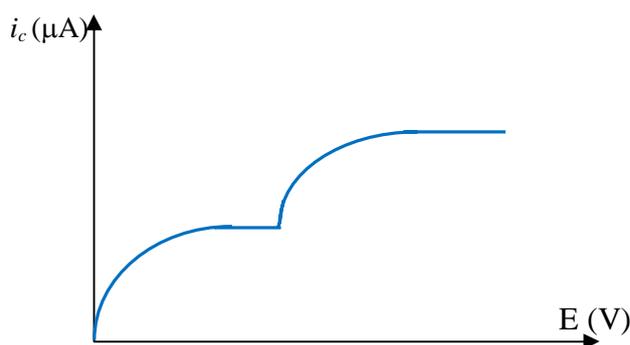


Fig. II. 17 Réduction de Cu^{2+} et Cd^{2+}

II. 11. 2. Voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel

Dans les méthodes voltampérométriques les plus anciennes et les plus simples, le potentiel de l'électrode de travail (ET) est augmenté ou diminué d'environ 2 à 5 mV

par seconde. Le courant, de l'ordre de microampère, est enregistré pour donner un voltampérogramme qui est un graphique du courant en fonction du potentiel appliqué.

Les appareils de voltampérométrie se composent d'un potentiostat et d'une cellule constituée de trois électrodes plongées dans une solution qui contient l'analyte ainsi qu'un excès d'électrolyte inerte appelé électrolyte support. Ce dernier minimise l'effet de la migration lorsqu'il est ajouté à la solution à une concentration allant de 50 à 100 fois supérieure à celle de l'analyte.

L'agitation de la solution est assurée soit par une électrode à disque tournante ou par un agitateur magnétique (figure II.18), ce qui permet d'obtenir un régime de diffusion stationnaire convectif (schématisé précédemment dans la figure II.11).

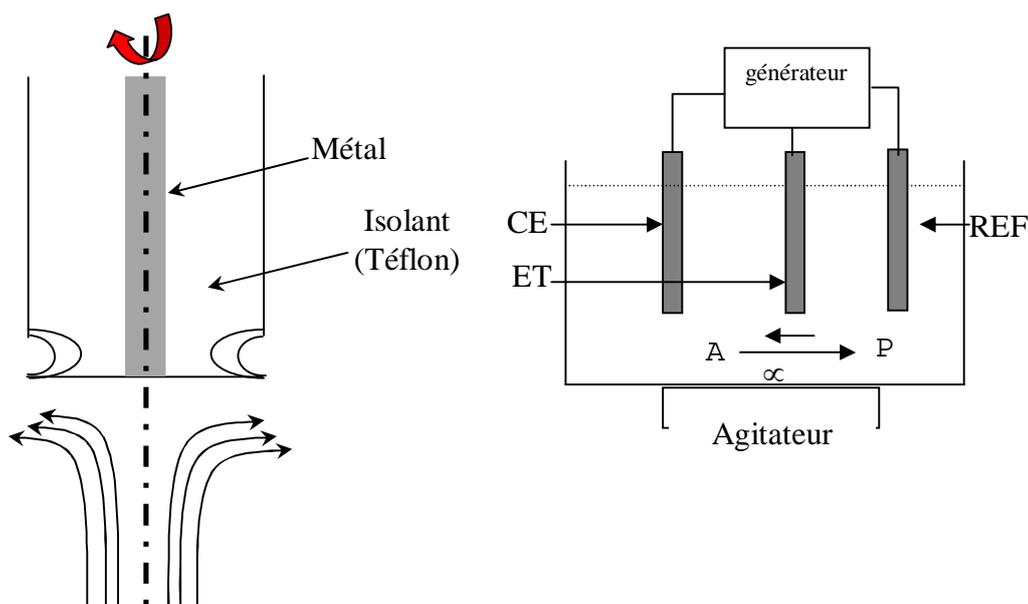


Fig. II. 18 (a) Schéma d'une électrode à disque tournant et lignes de courant correspondant à la rotation, (b) montage électrochimique à trois électrodes.

Le voltampérogramme à balayage linéaire obtenu lors de l'oxydation d'un analyte A est une courbe sigmoïdale (en forme S, identique à la forme représentée sur la figure II.15) que l'on appelle *vague voltampérométrique*.

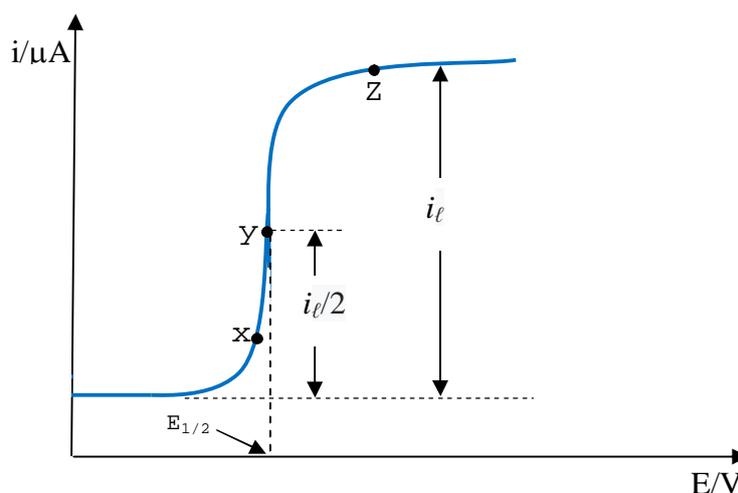


Fig. II. 19 voltampérogramme à balayage en potentiel linéaire.

Avant le potentiel d'oxydation, seul un courant résiduel est présent, le courant augmente légèrement avec le potentiel. A partir du potentiel d'oxydation, le courant augmente de façon exponentielle suivant la relation de Butler Volmer, car il n'est pas encore limité par le transport de matière, la concentration en espèce oxydée à l'électrode étant proche de celle en solution. Notez qu'au potentiel X, la concentration d'équilibre de A à la surface de l'électrode est oxydée à environ 20% de sa valeur initiale.

Au potentiel Y, qui est le potentiel de demi-vague, les concentrations des deux espèces à la surface sont approximativement les mêmes et valent $C_A/2$.

Le courant constant au-delà de la montée (point Z de la figure II.19) 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 le processus de transport de matière. Le courant limite est lié à la concentration du réactif par la relation que nous rappelons :

$$i_{\ell} = k \cdot C_A \quad (\text{éq.II.31})$$

Où :

C_A : la concentration de l'analyte ;

K : est une constante

N.B. :

La V.C. (qui présente un type de voltampérométrie à balayage linéaire) utilise des vitesses de balayage rapides (1 v/s ou plus) avec des solutions non agitées. Dans ce type de voltampérométrie, on obtient un signal courant-temps en forme de pic en raison de l'appauvrissement en analyte dans la solution près de l'électrode.

II. 11. 3. Applications de la voltampérométrie hydrodynamique

La voltampérométrie, qui s'est développée à partir de la polarographie, est largement utilisée en chimie analytique, chimie inorganique, physico-chimie et biochimie pour des études fondamentales des réactions d'oxydation et de réduction dans divers milieux, des processus d'adsorption et des mécanismes de transfert électronique. Alors, les applications de la méthode sont :

- la détection et le dosage d'espèces chimiques à la sortie de colonnes chromatographique,
- le dosage de certaines molécules d'intérêt biochimique telles que le glucose, le lactose et le sucrose,
- la détection des points de fin de titrage coulométriques et volumétriques,
- l'étude fondamentale des processus électrochimiques.

Chapitre III
Méthodes de titrages
électrochimiques

Chapitre III : Méthodes de titrages électrochimiques

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux méthodes qui visent à utiliser des électrodes afin d'effectuer soit la détermination extensive de la composition d'une solution, soit un suivi de l'évolution de la composition au cours d'une réaction de dosage par exemple.

Les méthodes électro-analytiques quantitatives sont basées sur des mesures de :

- potentiel (E),
- courant électrique (I),
- quantité d'électricité (Q).

III. 1. Titrages potentiométriques

La potentiométrie est une technique d'analyse électrochimique qui repose sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution (électrode indicatrice et électrode de référence). Le potentiel de l'électrode indicatrice présente l'avantage d'être fonction de la concentration du ou des corps à analyser.

Cette méthode analytique permet de déterminer des paramètres thermodynamiques, de contrôler une préparation au cours d'une fabrication industrielle et de déterminer le point équivalent d'une réaction de titrage.

Selon les conditions opératoires on distingue deux grands types de mesure potentiométrique :

- **La potentiométrie à intensité nulle**, à une électrode indicatrice ou à deux électrodes indicatrices de natures différentes ; utilisée pour les systèmes rapides.
- **La potentiométrie à intensité constante non nulle**, à une électrode indicatrice (et une électrode de référence) ou à deux électrodes indicatrices de même nature ; utilisée à la fois pour les systèmes rapides et lents.

Quand le courant est nul ($i=0$), la tension est définie par les potentiels redox :

$$U_{\text{cell}} = \Delta E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$U = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$$

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (\text{éq.III.1})$$

III. 1. 1. Principe

Tous les titrages potentiométriques impliquent la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume du 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 potentiométrique fournissent des données plus fiables que celles qui sont obtenues en utilisant des indicateurs chimiques .Ils sont particulièrement utiles si la solution est colorée ou trouble (repérage plus précis du point d'équivalence). Lorsqu'on dose des ions spécifiques cela porte le nom iométrie et quand on dose les ions H⁺ cela s'appelle le pH métrie.

Appareillage

Comme le montre la figure ci-dessous, le montage contient essentiellement :

- une électrode de référence (calomel ou Ag/AgCl);
- une électrode indicatrice choisie en fonction des composés à doser : électrode de verre ou électrode métallique (Pt, Au, Ag, Hg, etc.)
- un appareil de mesure du potentiel (voltmètre, mesures avec une précision de 1 mV).

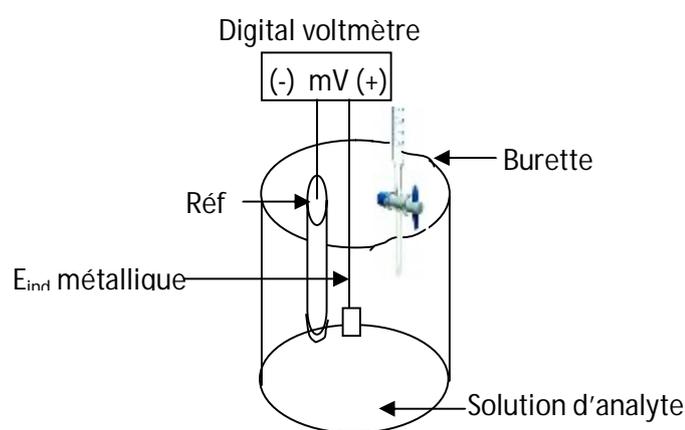


Fig.III.1 Dispositif de titrage potentiométrique

III. 1. 2. La détection du point de fin de titrage

Le point de fin de titrage est déterminé suivant la variation de la différence de potentiel (tension U) mesurée entre 2 cellules électrochimiques (électrode de référence et électrode indicatrice ou bien 2 électrode indicatrice) en l'absence de courant (en maintenant le courant nul ou presque nul).

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le point de fin de titrage potentiométrique :

- 1- La 1^{ère} consiste à estimer le point d'inflexion de la courbe décrivant le potentiel d'électrode en fonction du volume ajouté.
- 2- La 2^{ème} consiste à déterminer le maximum de la courbe reportant la variation de potentiel par unité de volume titrant ($\frac{\Delta E}{\Delta V}$), le maximum correspond au point d'inflexion.
- 3- La 3^{ème} méthode consiste à déterminer le changement de signe de la dérivée second ($\frac{\Delta E^2}{\Delta V^2}$) lorsqu'elle est reportée en fonction du volume ajouté. Cette dernière est utilisée dans certains titrateurs automatique.

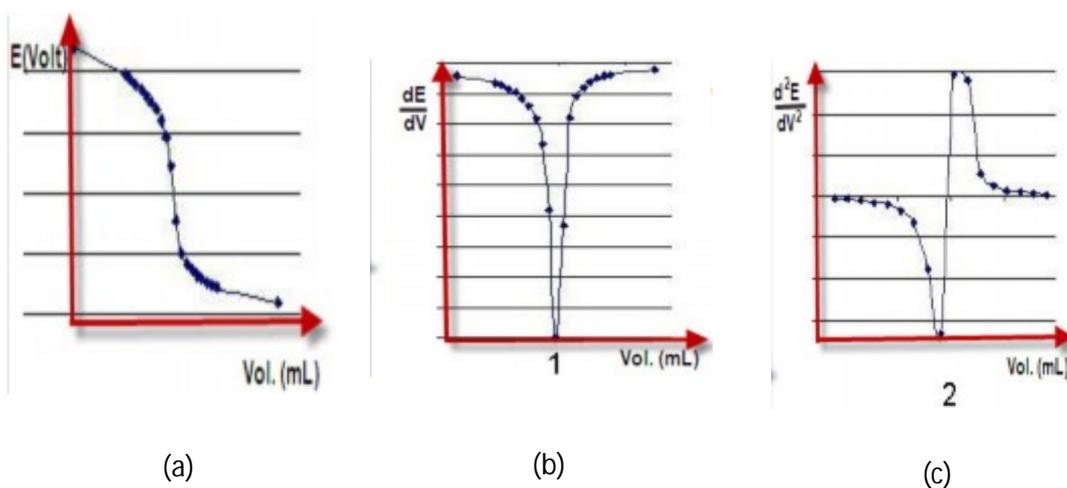


Fig.III.2 Courbes de titrage : (a) $E = f(V)$; (b) courbe de la 1^{ère} dérivée ;
(c) courbe de la 2^{ème} dérivée

Rq : toutes les méthodes de détection du point de fin de titrage sont basées sur l'hypothèse que la courbe de titrage est symétrique par rapport au point d'équivalence et que l'inflexion de la courbe correspond à ce point (tirant et analyte : rapport 1 :1).

Les dosages potentiométriques sont effectuées au cours des réactions de :

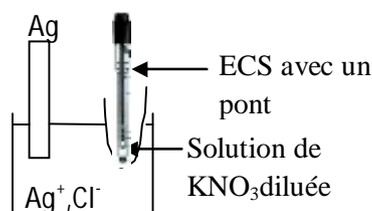
- précipitation
- complexation
- acide – base
- oxydo –réduction

III. 1. 3. Les titrages potentiométriques avec précipitation

L'électrode indicatrice, dans ce cas, est souvent constituée du métal dont le cation réactif est dérivé. On peut aussi utiliser une électrode à membrane indicatrice de ce cation ou de l'anion qui est titré.

Le cas le plus fréquent de titrage de précipitation est l'argentimétrie (titrage de Cl^- , Br^- , I^- et SCN^- par AgNO_3). Utilisez une électrode en argent en conjonction avec une électrode de référence qui n'introduit pas d'ions Cl^- dans la solution (en choisissant une électrode combinée).

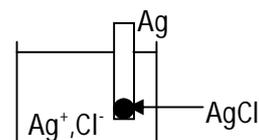
Rq : exemple d'électrode combinée : une électrode de référence comportant un pont électrolytique pouvant être rempli avec une solution conductrice de KNO_3 .



Exemple : lors du titrage argentimétrique du chlorure, l'expression du potentiel pris par l'électrode d'argent est la suivante :

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = 0,222 - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \quad (\text{éq.III.2})$$



Où :

$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ}$ est le potentiel rédox standard du couple AgCl/Ag .

On peut aussi exprimer le potentiel de l'électrode en fonction de $E_{Ag^+/Ag}^\circ$:

$$E = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log [Ag^+]$$

$$E = 0,779 + 0,06 \log [Ag^+] \quad (\text{éq.III.3})$$

La première équation (éq.III.2) sera préférée pour calculer le potentiel de l'électrode d'argent en présence d'un excès de chlorure, tandis que la deuxième (éq.III.3) s'applique mieux aux solutions qui contiennent un excès d'ions argent.

III. 1. 4. Les titrages par formation de complexes

On peut utiliser des électrodes métalliques et des électrodes à membranes pour détecter les points de fin de titrage potentiométriques qui impliquent la formation de complexes. Les électrodes de mercure sont utilisées pour titrer par l'EDTA les cations qui forment des complexes moins stables que Hg^{2+} .

III. 1. 5. Les titrages acido-basiques

Les titrages potentiométriques acido-basiques sont particulièrement utiles pour doser les acides polyfonctionnels et les mélanges d'acides. Il en va de même pour les bases.

On peut déterminer une valeur numérique approchée de la constante de dissociation (K_a) d'un acide ou d'une base faible à partir des courbes de titrages potentiométrique.



En pratique : $pK_a = pH$ à $V = \frac{V_{eq}}{2}$

Dans ce cas : $[HA] = [A^-]$

Dés lors : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+] \Rightarrow pH = pK_a$

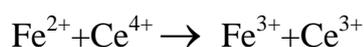
Rq : l'utilisation des concentrations au lieu des activités peut conduire à des valeurs de k_a expérimentales qui diffèrent des valeurs exactes d'un facteur de 2 ou plus.

III. 1. 6. Les titrages d'oxydo-réduction

On utilise habituellement une électrode indicatrice inerte en platine pour déterminer les points de fin de titrage d'oxydo-réduction. Parfois, on utilise d'autres métaux inertes tels que l'Ag, Pd, Hg ou l'or.

Exemple: dosage volumétrique d'une solution Fe^{2+} par une solution oxydante d'ions cyanure (Ce^{4+}), en milieu acide. Les systèmes redox sont supposés rapides.

La réaction de titrage est la suivante :



Le titrage est suivi en traçant la courbe $i=f(E)$ dans les conditions du régime stationnaire (solution agitée).

Soit x le paramètre de titrage :

$$x = \frac{V_{\text{Ce}^{4+}(\text{versé})}}{V_{\text{eq}}}$$

Avec v_{eq} le volume à l'équivalence.

L'allure théorique des courbes $i=f(E)$ à une électrode de platine en fonction de la variable x , est représentée sur la figure III.3.

- Pour $x=0$, on mesure un potentiel mixte $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{H}_2\text{O}$ peu stable.
- Avant l'équivalence : $0 < x < 1$, il est plus simple d'exprimer le potentiel avec le couple $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$.
- A l'équivalence, on mesure à nouveau un potentiel mixte peu stable :

$$E_{\text{PE}} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} = \frac{E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^{\circ} + E_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})}^{\circ}}{2}$$

- Après le point d'équivalence : $x > 1$, le potentiel d'électrode est donnée par le couple $\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})$.

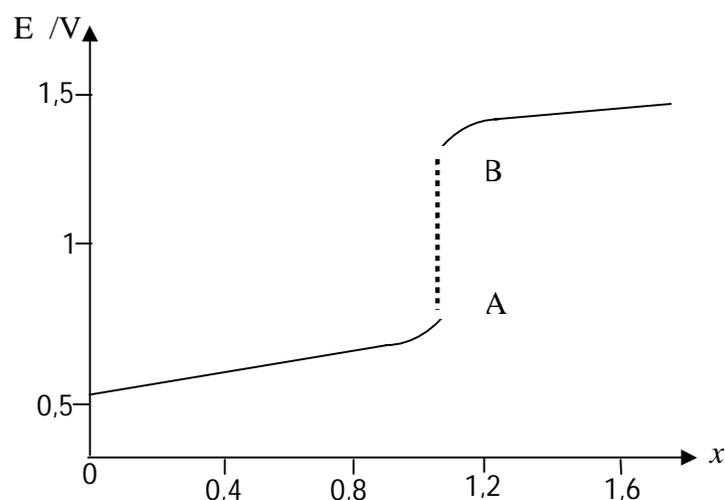


Fig.III.3 Titration du Fe(II) par Ce(IV) par potentiométrie à une électrode indicatrice de platine à intensité nulle

III. 1. 7. Détermination potentiométrique des constantes d'équilibre

Les valeurs numériques des produits de solubilité, des constantes de dissociation et des constantes

de formation se déterminent aisément à partir des mesures des tensions de cellule.

Exemple : le potentiel d'une électrode d'argent dans une solution contenant des ions argent, des ions cyanure et le complexe formé par ces deux ions, dépend des activités des trois espèces. Il est possible de mesurer ce potentiel sans consommer de courant. Puisque les activités des participants ne sont pas altérées par la mesure, la position de l'équilibre :



Déterminer la constante de formation K_f de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, Si la cellule :

$\text{ECS} // \text{Ag}(\text{CN})_2^-(7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}), \text{CN}^-(0,025 \text{ M}) / \text{Ag}$, développe une tension de $-0,625 \text{ V}$.

On a : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ $E^\circ = 0,799 \text{ V}$

Et la tension de la cellule :

$$U = -0,625 \text{ V} = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ECS}}$$

Alors, $E_{(Ag^+/Ag)} = U + E_{ECS} = -0,625 + 0,224 = -0,381 \text{ V}$

$E_{(Ag^+/Ag)} = -0,381 \text{ V}$

$$= E_{(Ag^+/Ag)}^{\circ} + 0,06 \log[Ag^+] = 0,799 + 0,06 \log[Ag^+]$$

Ce qui donne: $[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-20} \text{ M}$

Alors,
$$K_f = \frac{Ag(CN)_2^-}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{(1,2 \cdot 10^{-20})[2,5 \cdot 10^{-2}]^2} = 10^{21}$$

III. 1. 8. Avantages des titrages potentiométriques

Les mesures potentiométriques sont couramment utilisées :

- pour suivre des titrages mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction (dosage des ions fer (III) par les ions permanganate par exemple),
- pour suivre des dosages par précipitation ou complexation lorsque l'un des ions mis en jeu est la forme oxydée ou réduite d'une électrode indicatrice métallique (exemple : dosage des ions Ag^+ par une solution d'ions Cl^- en utilisant une électrode d'argent),
- effectuer des mesures directes et sélectives de concentrations d'analytes pour déceler les points de fin de titrage et pour déterminer des constantes d'équilibre (K_c , produit de solubilité, constante de complexation).

III. 2. Titrages ampérométriques

III. 2. 1. Principe

L'ampérométrie permet de suivre au cours de dosage les variations de concentration que subit la substance à doser à partir de la mesure de l'intensité du courant traversant les électrodes, le point équivalent apparaît comme un point singulier de la courbe de variation de l'intensité en fonction de la quantité de réactif versé.

Il existe deux types de titrages ampérométriques :

- à une électrode de référence et électrode indicatrice,
- à deux électrodes indicatrices, identiques ou de natures différentes.

Les électrodes peuvent être inertes ou attaquables. Dans tous les cas, ces électrodes sont maintenues à une différence de potentiel $U = \text{Constante}$, tel qu'il existe un courant de diffusion de la substance électroactive.

On suivra la variation de l'intensité du courant en fonction de la quantité de réactif titrant ajouté: $i = f(c)$ et on détermine le point de fin de titrage.

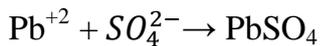
Une électrode indicatrice (platine, goutte de mercure, carbone, etc.) et une électrode de référence (calomel ou argent-chlorure d'argent), sont utilisées lors d'un titrage ampérométrique. Les appareils utilisés sont une source de tension réglable et un microampèremètre sensible.

III. 2. 2. Titrage ampérométrique à potentiel constant et utilisant une seule électrode indicatrice

Le principe consiste à imposer entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence une différence de potentiel constante et on suit les variations de l'intensité du courant mesuré au cours du titrage. Au cours d'un titrage ampérométrique, on choisit généralement le potentiel de l'électrode indicatrice de façon à se placer sur le palier de diffusion de l'une des substances participant à la réaction de dosage (réactif, produit).

Exemple :

Dosage d'une solution de Pb^{2+} par les ions SO_4^{2-} .



Ici le plomb sera la substance électroactive et SO_4^{2-} ne sera pas électroactive dans les conditions de la réaction.

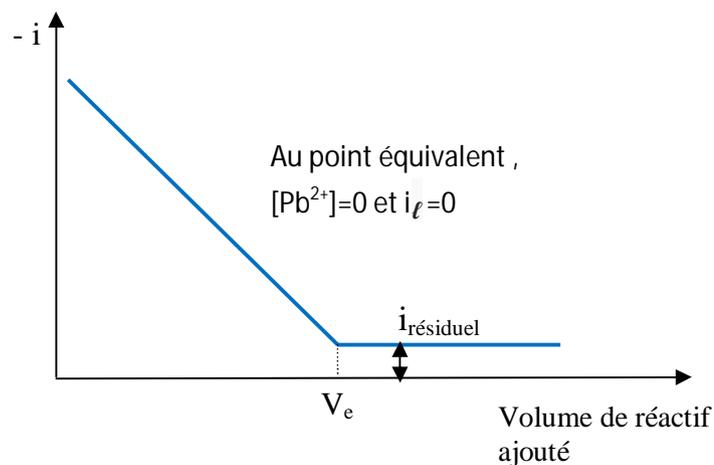


Fig.III.4 Titrage ampérométrique de Pb^{+2}

Au fur et à mesure de l'addition de SO_4^{2-} , la concentration en Pb^{2+} diminue de même que le courant (en valeur absolue) puisque i_ℓ est proportionnel à la concentration en Pb^{2+} en solution.

Les courbes de titrage ampérométriques présentent des parties sensiblement linéaires puisque i_ℓ est proportionnel à la concentration en espèce à doser, laquelle varie sensiblement linéairement avec le volume du réactif titrant introduit.

Les courbes de titrage ampérométriques prennent généralement l'une des allures présentées sur la figure suivante :

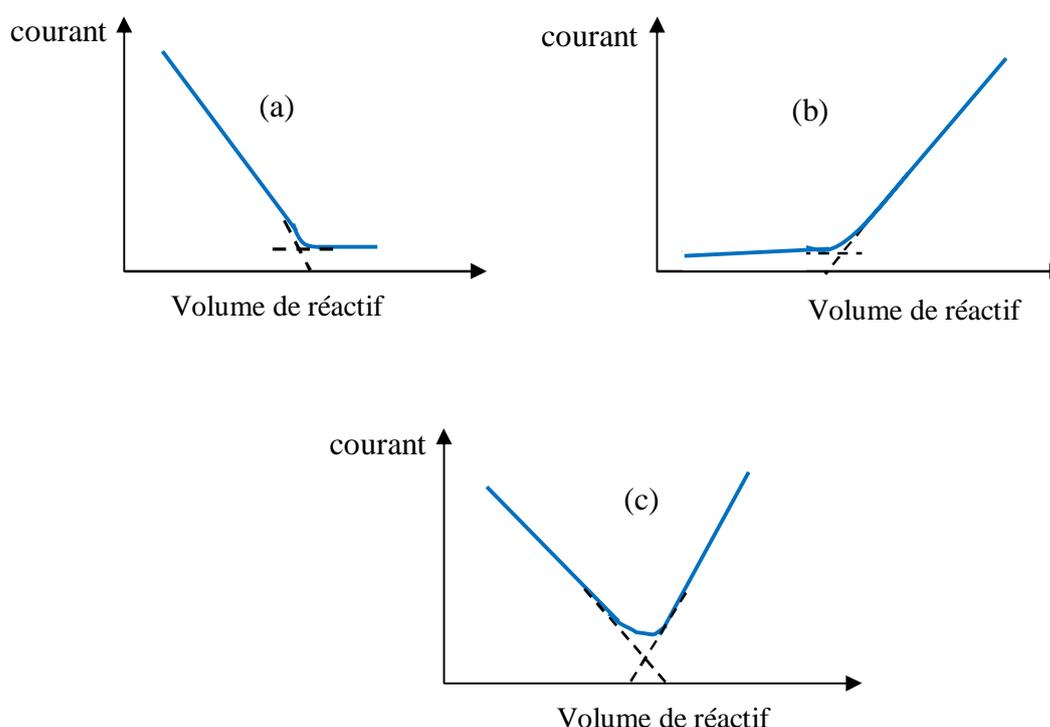


Fig.III.5 Exemple de courbes de titrage ampérométrique

(a) L'électrode indicatrice est portée à un potentiel où seul l'analyte est électroactif, donc on suit i_ℓ de l'analyte. **Exp.** : Pb^{2+} titré par SO_4^{2-} ;

(b) Au potentiel imposé, seulement le réactif titrant qui est électroactif.

Exp. : SO_4^{2-} titré par Pb^{2+} pour $E < -400$ mV;

(c) Le réactif titrant et l'analyte sont tous les deux électroactifs.

Exp. : Pb^{2+} titré par $Cr_2O_7^{2-}$ pour $E > -600$ mV.

III. 2. 3. Avantages des techniques ampérométriques

Si la méthode de titrage ampérométrique à une seule électrode indicatrice présente une sensibilité limitée par l'existence du courant résiduel, elle présente cependant de multiples avantages :

- la rapidité;
- La possibilité de travailler sur des solutions très diluées que l'on ne pourrait titrer par des méthodes classiques ;
- La possibilité de travailler en présence d'autre espèce, même en grande quantité, dans la mesure où elles ne sont pas électroactives au potentiel imposé.

III. 3. Titrages coulométriques

La coulométrie permet de déterminer la quantité de matière transformée durant une électrolyse en mesurant la quantité d'électricité (exprimée en coulombs) mise en jeu au cours d'une réaction électrochimique.

En coulométrie, l'électrolyse est le plus souvent réalisée soit :

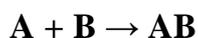
- à potentiel constant (coulométrie directe) en utilisant un potentiostat. On choisit généralement le potentiel de façon à se placer sur le palier de diffusion du réactif, afin d'avoir l'intensité la plus grande possible.
- à intensité constante (coulométrie indirecte ou titrage coulométrique) en utilisant un ampérostat.

Les conditions requises pour la mise en œuvre de cette méthode sont les mêmes, qu'il s'agisse de coulométrie directe (de la détermination de n) ou de titrage coulométrique (coulométrie indirecte).

- Déterminer la quantité d'électricité mise en jeu ($Q=i.t$) et en déduire la quantité de substance ayant réagi.
- Oxydation ou réduction électrolytiques de l'analyte pendant une durée de temps suffisante pour obtenir une réaction totale et mettre en évidence la fin de la réaction électrochimique.
- Définir les conditions d'électrolyse de telle sorte qu'une seule réaction électrochimique soit mise en jeu (rendement en courant de 100%).

III. 3.1. Principe

Soit l'analyte A à doser par le réactif B (réaction chimique rapide et quantitative) :



Au lieu d'introduire progressivement le réactif titrant B dans la solution, on le prépare in situ par électrolyse, en introduisant dans la solution (contenant A) la substance C qui s'oxyde par électrolyse pour produire la substance B.

Le réactif B est préparé par électrolyse, de préférence, à intensité constante (rendement 100% en courant) pour déterminer facilement la quantité d'électricité correspondante à la réaction d'électrolyse.

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 ou la spectrophotométrie.

III. 3. 2. Les principaux avantages des technique coulométrique

Si le titrage coulométrique présente l'inconvénient de nécessiter un matériel plus important et plus coûteux que la simple burette, il présente cependant sur le titrage volumétrique de multiples avantages :

- mesure du temps plus précise qu'une mesure de volume.
- préparation du réactif titrant au moment même du besoin, ce qui permet d'utiliser des réactifs peu stables, ou dangereux à manipuler : Cu^{I} , U^{I} , Ti^{III} , Br_2
- absence de dilution de l'échantillon titré au cours du titrage et surtout, dispense d'étalonnage des réactifs titrants (valeur de i_0 plus précise que celle d'un titre de solution).

La coulométrie est donc très adaptée à la réalisation des titres micro-analytiques.

III.4. Titrages conductimétriques

III.4. 1. Principe

Cette méthode s'utilise dans le cas où l'espèce chimique à titrer est un ion. On mesure la conductance G ou la conductivité σ de la solution après chaque ajout d'un volume

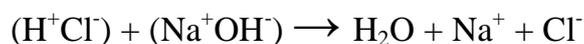
connu de la solution titrante. Comme pour un titrage pH-métrique, afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, on ajoute la solution titrante goutte à goutte avant et après l'équivalence.

La courbe de titrage est la courbe $G = f(\text{volume du titrant versé})$ donnant les variations de la conductance G (respectivement de la conductivité σ) en fonction du volume de solution titrante versée.

Exemple : Dosage d'un acide fort par une base forte.

Neutralisation de HCl par NaOH de concentration connue.

La réaction de neutralisation est :



Cl^- et Na^+ ne participent pas à la réaction acido-basique; lorsqu'on verse la solution de soude dans la solution d'acide chlorhydrique, les ions oxoniums H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxydes HO^- .

La réaction de dosage simplifiée est donc : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Puisque la conductivité de la solution est la somme des conductivités des ions en solution, donc toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution, y compris les ions indifférents (Na^+ et Cl^-) qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction du titrage.

La courbe montrant l'évolution de la conductance en fonction du volume de soude versé est représentée ci-dessous :

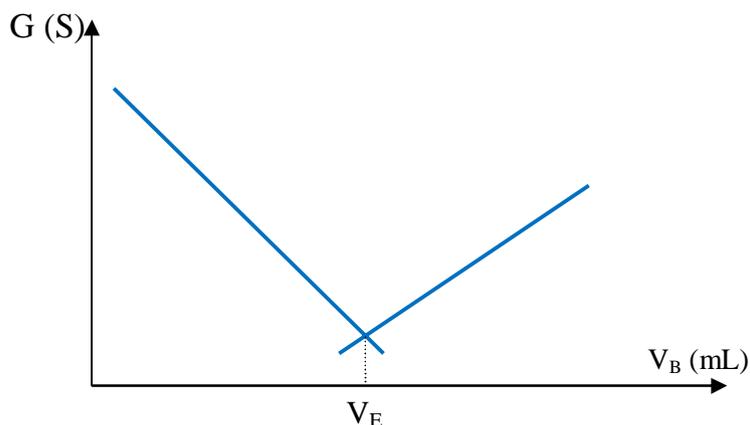


Fig.III.6 Courbe de Titrage conductimétrique

- **A $V_B=0$** : la solution ne contient que les ions H^+ et Cl^- . La conductivité de la solution correspond alors à $\sigma_{sol} = \sigma_{H^+} + \sigma_{Cl^-}$

- **Avant le point d'équivalence** : les ions H^+ sont progressivement remplacés par les ions Na^+ provenant de l'ajout de la base. Comme les ions Na^+ ont une mobilité nettement plus faible que celle des ions H^+ , donc la conductivité de la solution diminue.

- **$V_{base} = V_{eq}$** : au point équivalent, la neutralisation est terminée. La conductivité de la solution est due au sel $NaCl$ et atteint sa valeur la plus faible. La conductivité de la solution vaut donc à $\sigma_{sol} = \sigma_{Na^+} + \sigma_{Cl^-}$

La courbe est constituée de deux segments de droites. L'intersection des deux segments de droites se produit en un point dont la valeur de l'abscisse est égale au volume de la solution titrante ($NaOH$) versé à l'équivalence.

- **Après le point d'équivalence** : la base ajoutée est en excès, elle s'accumule en solution, par conséquent, la concentration des ions OH^- en solution augmente ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité.

III. 4. 2. Applications de la conductimétrie

- Contrôle de la pureté : dans la déminéralisation et la désionisation de l'eau, la mesure de la conductivité permet de contrôler et d'analyser les eaux permutées, usées, minérales, Elle permet de déterminer la salinité des eaux de mer ;
- Détermination des constantes d'équilibre : la constante d'acidité des produits de solubilité
- Analyse des gaz : l'absorption des substances ionisables dans des solvants permet de mesurer la variation de la conductivité ;
- Détermination du point isoélectrique des acides aminés : la variation de la conductivité en fonction du pH passe par un minimum en ce point ;
- Etude de la cinétique : souvent en cours de réaction, il se forme des produits dont la conductivité équivalente est différente de celle des réactifs ;
- Des mesures de variation de conductivité peuvent également être exploitées, par exemple dans le cas de biocapteurs qui détectent de légères modifications à l'interface électrode-solution suite à une réaction enzymatique.

III. 5. Applications de l'analyse électrochimique

- Contrôle de la qualité des produits finis et des matières premières dans l'industrie pharmaceutique
- Contrôle des produits cosmétologiques
- Contrôle du degré de pollution des eaux
- Analyses toxicologiques...

Exemple d'application : Titration de Karl Fischer

La méthode Karl Fischer est une technique analytique permettant le dosage de la teneur en eau dans un échantillon liquide ou solide par titrage. Grâce à sa sélectivité et à sa précision, cette méthode est considérée comme la plus efficace au dosage de l'eau que contient un liquide ou à la détection de traces d'eau, de l'ordre du ppm, dans un échantillon.

La détermination de la teneur en eau d'un composé est un paramètre important permettant d'évaluer la qualité du produit testé.

Le principe de cette méthode est donc de mesurer l'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode en présence d'eau. On place une faible quantité d'échantillon dans un mélange réactif contenant du dioxyde de soufre et du diiode. On y plonge 3 électrodes et on mesure la chute de tension.

La méthode de Karl Fischer se base sur l'oxydation du dioxyde de soufre en présence d'eau :



Le titrage peut être réalisé de manière *volumétrique* ou *coulométrique*. Dans la version volumétrique, la solution contenant l'iode est délivrée par une burette à piston. Alors que dans la méthode coulométrique, l'iode qui participe à la réaction est directement généré dans la cellule de titrage (cellule galvanique à trois électrodes) par l'oxydation électrochimique de l'iodure, là encore jusqu'à ce qu'une trace d'iode n'ayant pas réagi soit détectée. La loi de Faraday peut être utilisée pour calculer la quantité d'iode générée d'après la quantité d'électricité requise. La différence entre la volumétrie et la coulométrie tient particulièrement à la méthode d'introduction de l'iode pour la titration.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

1. G. Barral, B. LE Gorrec et C. Montella, Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques, Cours et exercices ; Grenoble 2003.
2. J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
3. Fabien Miomandre, Said Sadki, et Pierre Audebert, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005.
4. L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir-Moscou, 1979.
5. J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, 1969.
6. B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2, Masson Editeurs, Paris, 1993.
7. J. Sarrazin, L'oxydoréduction Concepts et expériences, Edition Marketing, Paris, 1991.
8. Jean-Louis Burgot, Méthodes électrochimiques d'analyse , Editions TEC et DOC Paris, 2012.
9. Gaston Charlot, Chimie analytique quantitative méthodes chimiques et physicochimiques, Edition Masson, 1984.
10. J. Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, 1984.
11. Saiapina O.Y. et al., Conductometric enzyme biosensors based on natural zeolite clinoptilolite for urea determination, Mater. Sci. Eng. C, 2011, 31, p. 1490.