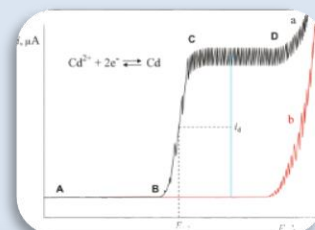
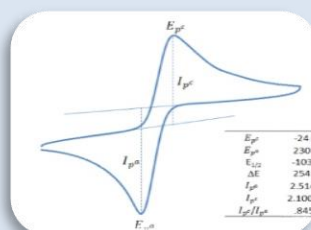


Techniques d'analyse qualitative et quantitative

(Techniques d'analyse électrochimique)

- Cours
- Exercices et applications



Dr. Ahmed Mehellou

Polycopié pédagogique destiné aux étudiants
de Master I Spécialité Chimie Organique

ملخص

للكهروكيمياء عامة و تقنيات التحليل الكهروكيميائي خاصة تطبيقات عديدة في مجالات التحليل الفيزيوكيميائي ، حيث تُستخدم هذه التقنيات في تحليل وتشخيص المواد العضوية أو غير العضوية، دراسة خصائص و مميزات المواد ، متابعة آليات و حركات الكثير من التفاعلات الكيميائية ... إلخ.

نظرًا لأهمية هذه التقنيات لطلاب تخصص الكيمياء العضوية، كان من الضروري تقديم مرجع على شكل مطبوعة بيداغوجية تسمح لهم بإعداد وفهم تقنيات التحليل الكهروكيميائي، بالإضافة إلى التمرن عليها من خلال العديد من التمارين والتطبيقات. تعالج هذه المطبوعة بشكل أساسي برنامج مادة "تقنيات التحليل النوعي والكمي" الذي يشمل تقنيات التحليل الكهروكيميائي المدروسة في تخصص الكيمياء العضوية.

تنقسم هاته المطبوعة إلى فصلين رئيسيين أحدهما يهتم بتلخيص المفاهيم الأساسية للكهروكيمياء و الثاني يعالج بشكل مفصل ستة تقنيات تحليل كهروكيميائي معروفة و مستعملة بكثرة في مجال الكيمياء العضوية. كما تحتوي هاته المطبوعة أيضًا على جزء أخير يظم العديد من التمرينات و التطبيقات.

الكلمات المفتاحية: تحليل فيزيوكيميائي ، كهروكيمياء ، تقنيات التحليل الكهروكيميائي ، حركية كهروكيميائية ، التوليف الكهروعضوي.

Abstract

Electrochemistry and particularly the electrochemical analysis techniques have many applications in the fields of physicochemical analysis, because these techniques are widely used in the analysis and identification of organic or inorganic species, the study of the properties and characteristics of materials, monitoring the mechanisms and kinetics of chemical reactions ... etc.

Given the importance of these techniques for students of the organic chemistry specialty, it was necessary to provide a reference in the form of an educational document that would allow them to prepare and understand electrochemical analysis techniques, in addition to practicing them through numerous exercises and applications. This document mainly deals with the program of the subject "Qualitative and Quantitative Analysis Techniques" which includes the electrochemical techniques studied in the organic chemistry specialty.

This document is divided into two main chapters, one of which summarizes the basic concepts of electrochemistry, and the second deals in detail six well-known electrochemical techniques which widely used in the field of organic chemistry. This document also contains in final part numerous exercises and applications.

Key words: Physicochemical analysis, Electrochemistry, Electrochemical analysis techniques, Electrochemical kinetics, Organic electro-synthesis.

Résumé

L'électrochimie en général et les techniques d'analyse électrochimique en particulier ont de nombreuses applications dans les domaines de l'analyse physico-chimique, car ces techniques sont largement utilisées dans l'analyse et l'identification des espèces organiques ou inorganiques, dans l'étude des propriétés et caractéristiques des matériaux, dans le suivi des mécanismes et cinétique des réactions chimiques ... etc.

Vu à l'importance de ces techniques pour les étudiants de la spécialité chimie organique, il était nécessaire de leur fournir un ouvrage sous forme de polycopié pédagogique qui leur permettrait de préparer et de comprendre les techniques d'analyse électrochimique, en plus de les pratiquer à travers de nombreux exercices et applications. Ce polycopié traite principalement le programme de la matière "Techniques d'analyse qualitative et quantitative" qui comprend les techniques d'analyse électrochimique étudiées dans la spécialité chimie organique.

Ce polycopié est divisé en deux chapitres principaux, dont l'un résume les concepts de base de l'électrochimie, et le second traite en détail six techniques d'analyse électrochimique bien connues et largement utilisées dans le domaine de la chimie organique. Ce polycopié contient également une dernière partie comportant de nombreux exercices et applications.

Mots clés : Analyse physico-chimique, Electrochimie, Techniques d'analyse électrochimique, Cinétique électrochimique, Electro-synthèse organique.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

HARMONISATION

OFFRE DE FORMATION MASTER

ACADEMIQUE

Etablissement	Faculté / Institut	Département
Universités Chahid Hamma Lakhdar d'El Oued	Faculté des sciences exactes	Chimie

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Année universitaire : 2015/2016

Etablissement : Université El-Oued
Année universitaire : 2015/2016

Intitulé du master : chimie organique

Intitulé du Master : Chimie organique

Semestre : 2

Intitulé de la matière : Techniques d'Analyse Qualitative et Quantitative

Intitulé de l'UE : Méthodologie

Crédits : 4

Coefficient : 2

Objectifs: L'objectif de cette UE est Techniques d'Analyse Qualitative et Quantitative

Contenu de la matière :

- I- Rappels de concepts fondamentaux (notion de base) :
 - I.1- Etymologie :
 - I.2- Evolution historique des idées :
 - I.3 – Importance économique et sociologique
 - Electrosynthèses :
 - Traitements de surface :
 - Stockage et conversion de l'énergie :
 - Analyse et mesure :
 - Environnement :
 - Corrosion :
 - Bio-électrochimie :
 - I.4 Aspect cinétique des réactions électrochimiques
 - Relation courant/ vitesse d'une réaction électrochimique
 - Densité de courant
 - Electroneutralité et courant conservatif
 - Polarité des électrodes :
 - I.5. Loi de Butler-Volmer pour une cellule complète:
 - I.6.Loi de Tafel
 - I.7. Transport des espèces en solution
- II Notion d'oxydoréduction :
 - II.1 Classer les couples redox
 - Notion de potentiel relatif à un couple redox
 - Evolution d'une réaction d'oxydoréduction
 - Constante d'équilibre et potentiels redox
 - II.2Familles d'électrodes
 - électrodes à gaz
 - électrodes de première espèce
 - électrodes de deuxième espèce
 - électrodes de troisième espèce :
 - II.3
 - Dosage redox et constantes thermodynamiques :
 - Dosages redox colorimétriques :
 - Dosage redox potentiométriques :
 - II.4 Appareillage :
 - électrodes
 - électrodes indicatrices
 - II.5 Les différentes configurations de mesure
 - Mesure à potentiel contrôlé fixe
 - Mesures à potentiel contrôlé variable :
 - Mesures à courant imposé :
 - II.6 Techniques électrochimiques d'analyse :
 - Méthodes quantitative- macroélectrolyses
 - Méthodes indicatrices-Microélectrolyses
 - II.7 Electrosynthèse organique.

Intitulé du Master : Chimie organique

Sommaire

Résumé

Introduction

01

Chapitre I :

Rappels de concepts fondamentaux

I.1 Etymologie	2
I.2 Evolution historique des idées	2
I.3 Importance économique et sociologique	3
I.3.1 Electrosynthèses	4
I.3.1.1 Electrosynthèse organique	4
I.3.1.2 Electrosynthèse minérale	5
I.3.2 Traitements de surface	5
I.3.3 Stockage et conversion de l'énergie	7
I.3.4 Analyse et mesure	8
I.3.5 Environnement	9
I.3.6 Corrosion	9
I.3.7 Bio-électrochimie	9
I.4 Aspect cinétique des réactions électrochimiques	10
I.4.1 Vitesse d'une réaction électrochimique	10
I.4.2 Relation courant/vitesse globale d'une réaction électrochimique	11
I.4.2.1 Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique	12
I.4.2.2 Cinétique électrochimique limitée par le transfert électronique	19
I.4.2.3 Systèmes électrochimiques réversibles et irréversibles	20
I.4.3 Densité de courant	22
I.4.4 Electro-neutralité et courant conservatif	23
I.4.5 Polarité des électrodes	26
I.4.5.1 Polarité des électrodes dans la pile	26
I.4.5.2 Polarité des électrodes dans l'électrolyseur	27
I.5 L'équation de Butler-Volmer	28
I.6 Loi de Tafel	30
I.7 Transport des espèces en solution	32
I.7.2 Réactions de surface et réactions chimiques	33

I.7.3 Transfert de charge	34
---------------------------	----

Chapitre II : ***Notions d'oxydoréduction***

II.1 Classement des couples Redox	35
II.1.1 Notion de potentiel relatif à un couple redox	35
II.1.1.1 Potentiel électrochimique	35
II.1.1.2 Potentiel d'oxydo-réduction	35
II.1.1.3 Potentiel standard d'oxydo-réduction	36
II.1.1.4 Classement de la force des oxydants et des réducteurs	36
II.1.2 Evolution d'une réaction d'oxydoréduction	37
II.1.3 Constante d'équilibre et potentiel redox	39
II.2 Famille des électrodes	39
II.2.1 Electrode à gaz	40
II.2.2 Electrodes de première espèce	41
II.2.3 Electrodes de deuxième espèce	42
II.2.4 Electrodes de troisième espèce	43
II.3 Dosage redox et constantes thermodynamiques	44
II.3.1 Dosage redox colorimétrique	45
II.3.1.1 Définition	45
II.3.1.2 Principe du titrage colorimétrique	45
II.3.1.3 Évolution des quantités de matière des réactifs et des produits	46
II.3.1.4 Exploitation des résultats d'un titrage	46
II.3.2 Dosage redox potentiométrique	49
II.3.2.1 Principe de la potentiométrie	50
II.3.2.2 Exemple de dosage potentiométrique	50
II.3.2.3 Avancement du dosage	50
II.3.3.4 Evolution des différentes espèces au cours du dosage	51
II.3.2.5 Etapes du dosage	51
II.4 Appareillage	55
II.4.1 Electrodes	55
II.4.2 Electrodes indicatrices ou spécifiques	55
II.4.2.1 Électrodes indicatrices métalliques	55

II.4.2.2 Electrodes indicatrices membranaires	55
II.5 Les différentes configurations de mesure	60
II.5.1 Mesure à potentiel contrôlé fixe ou variable	60
II.5.2 Mesure à courant imposé	61
II.6 Techniques électrochimiques d'analyse	62
II.6.1 La Polarographie	62
II.6.1.1 Electrode à goutte tombante de mercure (EGTM)	62
II.6.1.2 Avantages de l'utilisation d'électrode EGTM	63
II.6.1.3 Appareillage de la polarographie	63
II.6.1.4 Principe de la polarographie classique	65
II.6.1.5 Courbe polarographique (polarogramme)	65
II.6.1.6 Polarographie à courant direct échantillonné (PCDE)	67
II.6.2 La Coulométrie	70
II.6.2.1 Appareillage de la coulométrie	71
II.6.2.2 La coulométrie à intensité imposée, (où courant constant)	71
II.6.2.3 Coulométrie à potentiel imposé, (où potentiel constant)	72
II.6.3 La Chronopotentiométrie	74
II.6.3.1 Conditions techniques de la méthode	75
II.6.3.2 Principe de la méthode	75
II.6.3.3 Interprétation des courbes chronopotentiométrique	77
II.6.3.4 Limites de la chronopotentiométrie	78
II.6.3.5 Applications analytiques de la chronopotentiométrie	80
II.6.4 La Voltampérométrie cyclique	80
II.6.4.1 Montage expérimental de la technique	80
II.6.4.2 Principe de la technique	81
II.6.4.3 Le voltamogramme cyclique $i = f(E)$	81
II.6.4.4 L'équation de Randles-Sevcik	83
II.6.5 La Voltampérométrie hydrodynamique	83
II.6.5.1 Principe de la technique	83
II.6.5.2 Voltampérogramme de la technique	84
II.6.5.3 Equation de Levich	85
II.7 Electrosynthèse organique	85
II.7.1 Définition	85

II.7.2 Exemples d'électrosynthèses organiques	86
II.7.2.1 Oxydation de Shono	86
II.7.2.2 Electrosynthèse de l'éthylène glycol	87
II.7.2.3 Electrosynthèse de l'acide dihydrophthalique	88
II.7.2.4 Electrosynthèse du Fénoprophène	89
II.7.3 Avantage des procédés électrochimiques en synthèse organique	90
Exercices et applications	92
Références bibliographiques	108

Introduction

L'électrochimie est une discipline scientifique s'intéresse à la combinaison entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. Plus précisément, l'électrochimie comprend les technologies et les techniques issues de ses applications scientifiques, comme l'électrolyse, la corrosion, les piles, les piles à combustibles, les accumulateurs, et l'électrodéposition.

L'électrochimie a également une large application dans le domaine de l'analyse physico-chimique utilisant diverses techniques électrochimiques. Ces techniques sont utilisées en analyse et caractérisation des matériaux organiques ou inorganiques, espèces minérales ou organiques en solution et matériaux métalliques (métaux et alliages métalliques) ...etc.

Vu l'importance de ces techniques pour les étudiants de la spécialité chimie organique, il était nécessaire de fournir une référence sous forme de polycopié pédagogique qui leur permettrait de bien préparer et comprendre ces techniques d'analyse, ainsi que de les bien exercer en fournissant de nombreux exercices et applications. Ce polycopié concerne principalement le programme du module de techniques d'analyse qualitative et quantitative comprenant les techniques d'analyse électrochimique enseigné en Master I chimie organique.

Le polycopié est divisé en deux chapitres principaux qui reprennent ce qui est prescrit dans le module. Le premier chapitre, s'intéresse aux rappels de concepts fondamentaux de l'électrochimie générale. Le deuxième chapitre parle de différentes notions d'oxydoréductions. Ce deuxième chapitre est consacré également à la description et l'application de six techniques d'analyse électrochimique telle que la potentiométrie, la polarographie, la coulométrie, la chronopotentiométrie et la voltampérométrie cyclique et hydrodynamique et se termine par un aperçu sur l'électrosynthèse organique. En fin, le polycopié se termine également par une dernière partie contenant environ de 29 exercices et applications.

Chapitre I :

Rappels de concepts fondamentaux

I.1 Etymologie:

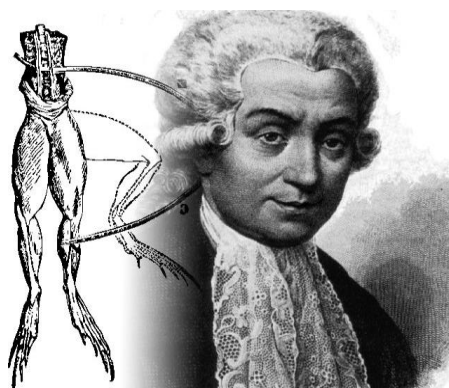


L'électrochimie est une discipline dont on peut dire expérimentalement, qu'elle étudie la relation entre transformation chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement très vaste :

- Production d'énergie électrique à partir de réaction chimiques (Piles et Accumulateurs).
- Réalisation de réaction chimique à partir d'énergie électrique (Electrolyse).
- Détection et dosage d'espèces chimiques (Electrochimie analytique).
- Détermination de mécanisme et cinétiques réactionnelles (Electrochimie organique, Corrosion).
- Réalisation de dispositifs électriques (Batterie, Capteur ... etc).

I.2 Evolution historique des idées :

En 1791, Luigi Galvani montre que la contraction des membres inférieurs de la grenouille peut produire un courant électrique. Ce physicien italien vient de mettre au jour l'une des facettes de l'électrochimie : la production d'énergie électrique à partir d'une réaction chimique spontanée.

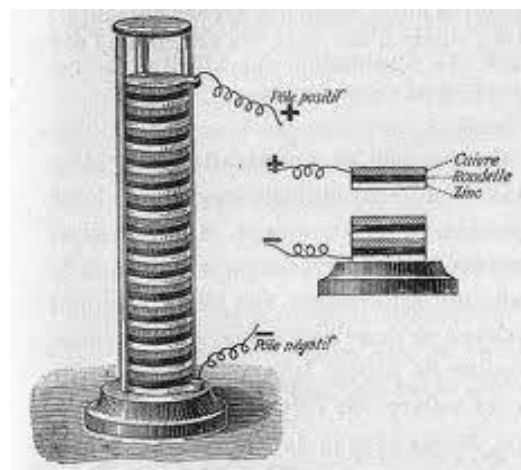


Luigi Galvani (1737-1798)

En 1800, son compatriote Alessandro Volta interprète de manière rationnelle la découverte de Galvani en mettant au point la première pile électrique (pile voltaïque) et devient l'un des précurseurs de toute l'électrochimie.

Des progrès considérables sont réalisés au début du XX^e siècle, notamment grâce aux travaux du chimiste allemand Walther Nernst (théorie des potentiels élec-trochimiques), ainsi que de ceux du Néerlandais Petrus Debye et de l'Allemand Erich Hückel (théorie des solutions électrolytiques).

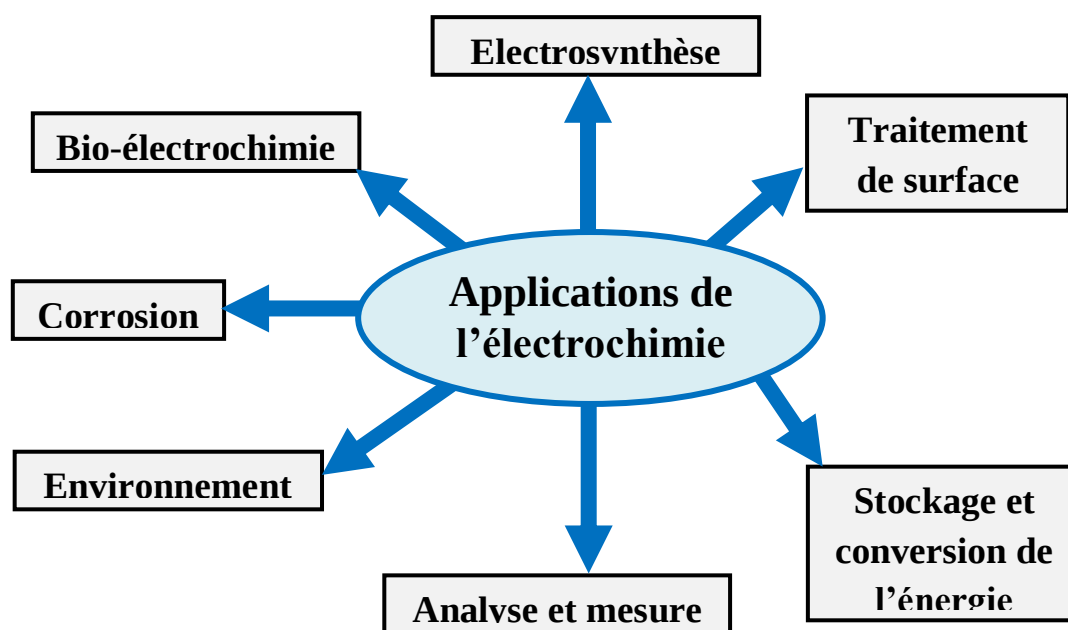
La fin du XX^e siècle est marquée par l'utilisation de nouveaux types d'électrodes (ultra et micro-électrodes), qui permettent d'accéder notamment à une meilleure compréhension des réactions d'oxydoréduction ayant lieu à l'intérieur des tissus.



La pile voltaïque

I.3 Importance économique et sociologique :

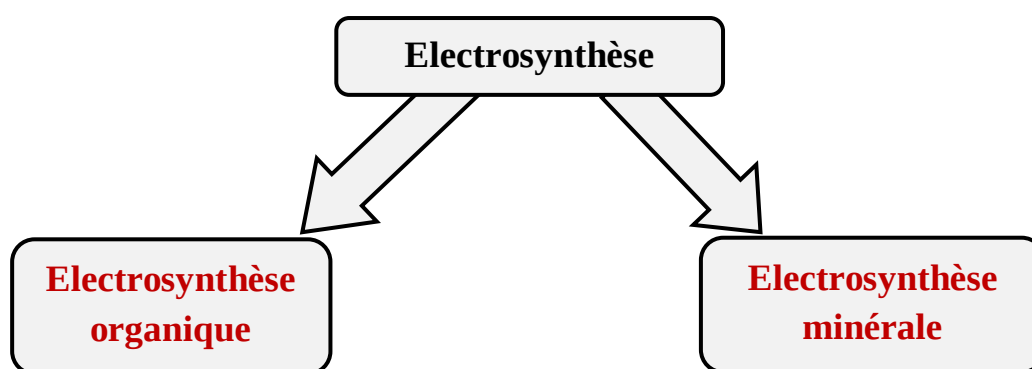
On peut proposer un classement des différentes applications de l'électrochimie en sept grandes catégories:



I.3.1 Electrosynthèses :

En chimie, l'électrosynthèse est une méthode de synthèse de substances chimiques selon des procédés électrolytiques. Le processus d'électrolyse consiste à forcer une réaction non spontanée en imposant un courant ou une tension avec simultanément oxydation anodique et réduction cathodique.

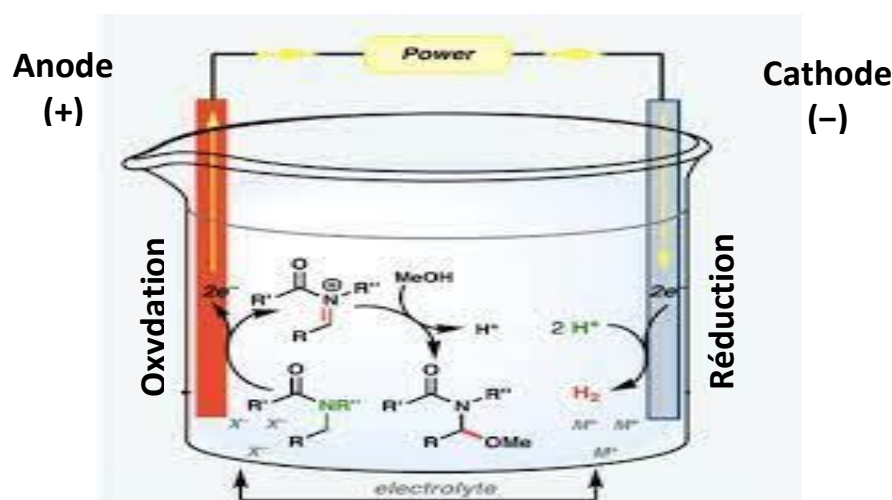
Les principales électrosynthèses réalisées à grandes échelles industrielles sont la production de l'aluminium par électrolyse et l'électrolyse des saumures pour fabriquer du dichlore (Cl_2), du dihydrogène (H_2), de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ...etc.



I.3.1.1 Electrosynthèse organique :

L'électrosynthèse organique a pour but la fabrication de molécules organiques par électrolyse de réactifs organiques. Elle peut avoir lieu en solution aqueuse ou dans un solvant organique.

Exemple : la formation d'un iminium à partir d'une amine ou d'un amide.



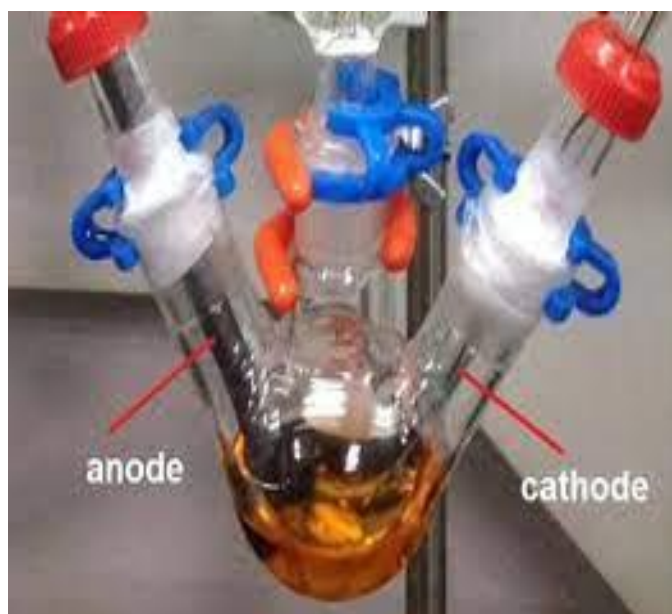


Figure (I.1) : Exemple d'une électrosynthèse organique.

Cette synthèse est réalisée à partir d'un amide qui subit une oxydation anodique. L'ion iminium formé réagit avec du méthanol pour former le produit final. A la cathode on a la formation et le dégagement d'hydrogène (H_2) par la réduction des ions H^+ .

I.3.1.2 Electrosynthèse minérale :

L'électrosynthèse minérale permet d'élaborer des produits inorganiques métalliques ou non-métalliques selon des procédés électrolytiques. Cette méthode est utilisée pour la récupération, le raffinage et la production de la plupart des métaux en grand tonnage par électrolyse.

Exemple : l'application de l'hydrométallurgie cathodique pour fabriquer :

- Des métaux purs : Cu, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Mn.
- Des alliages de métaux par dépôt mixte : Co-Ni, Co-W, Acier ;

I.3.2 Traitements de surface :

Ce type de traitement est utilisé pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique. Le principe de l'électrodéposition métallique consiste à mettre la pièce à recouvrir dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques.

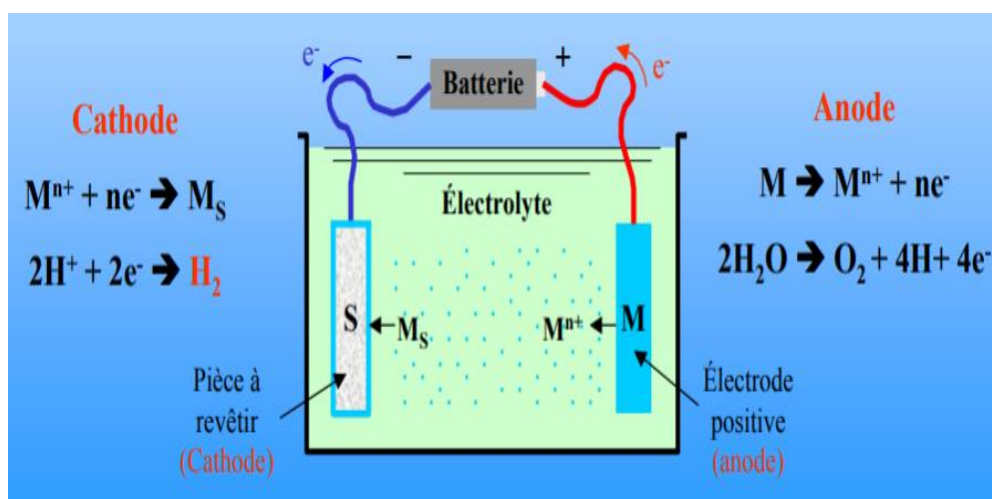


Figure (I.2) : Principe de déposition d'un métal sur un autre métal.

Exemple d'utilisations du traitement de surface par voie électrochimique :



Figure (I.3) : Exemples de traitement de surface par voie électrochimique.

I.3.3 Stockage et conversion de l'énergie :

Un stockage et une conversion électrochimique de l'énergie fait intervenir un déplacement d'électrons dans un système chimique. Il existe différentes technologies de stockage de l'énergie électrique : les piles, les piles rechargeables, les accumulateurs et les batteries.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figure (I.4) : (a) Piles, (b) Batteries, (c) Piles rechargeables, (d) et (e) Accumulateurs électriques.

I.3.4 Analyse et mesure :

Comme exemples des outils d'analyse et mesure à base de phénomènes électrochimiques on a les capteurs électrochimiques, dont le plus ancien est l'électrode de pH, conductivité, le capteur à dioxygène des automobiles ...etc.

La polarographie est également une méthode d'analyse électrochimique utilisant une électrode à goutte de mercure, qui permet d'analyser un très grand nombre d'espèces chimique. Elle est essentiellement utilisée dans l'analyse des cations métalliques en solution aqueuse.

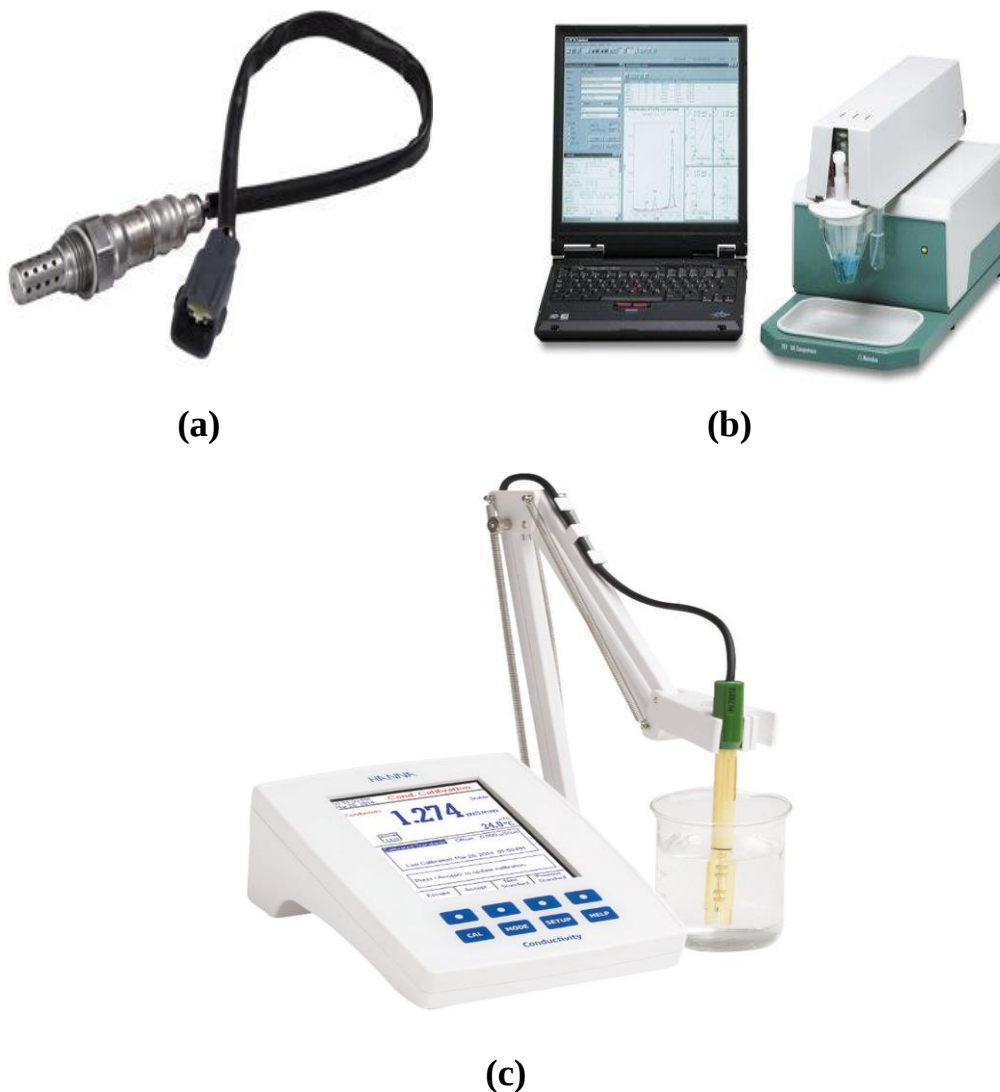


Figure (I.5) : (a) Capteur à dioxygène, (b) Appareil de polarographie (c) Multimètre,

I.3.5 Environnement :

Dans le domaine de l'environnement, l'électrochimie est peut être utilisé dans :

- La séparation, par exemple le dessalement des eaux saumâtres par électrodialyse pour l'approvisionnement en eau douce.
- La récupération d'éléments métallique nocifs, par exemple l'électro-dépôt (Cadmium, Plomb, Chrome, Cobalt ...etc)
- La concentration ou l'épuration d'effluents industriels.
- La destruction de polluants (par exemple l'oxydation d'ion cyanure en dioxyde de carbone et diazote).

I.3.6 Corrosion :

La corrosion est le phénomène de disparition électrochimique des éléments métalliques a généralement lieu de manière spontanée, par exemple par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau (ou existant dans l'humidité).

En général on cherche à lutter contre ce phénomène en utilisant par exemple les revêtements, la protection électrochimique, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion ...etc.

I.3.7 Bio-électrochimie :

La bioélectrochimie est la discipline qui développe les concepts et utilise les méthodes électrochimiques pour l'étude des objets biologiques, depuis la molécule jusqu'aux systèmes organisés. Son domaine d'application s'étend des mécanismes fondamentaux de transferts électroniques ou ioniques dans le monde vivant jusqu'aux développements biotechnologiques. Cet article donne un aperçu rapide des différents aspects de la discipline et est complété dans ce numéro par trois articles spécifiques qui apportent un éclairage particulier sur des domaines d'applications actuels : bioanalytique, biomédical et bioénergétique.

I.4 Aspect cinétique des réactions électrochimiques :

I.4.1 Vitesse d'une réaction électrochimique :

Par exemple pour une réaction de réduction, la vitesse de réduction peut être exprimée en fonction de la quantité de matière de l'espèce oxydante (qui subit la réduction) :

$$v(t) = \frac{dn_{Ox}}{dt}(t)$$

Cette formulation est adoptée pour une réaction où toutes les espèces sont présentes dans la même phase.

Or, une réaction électrochimique fait intervenir des électrons qu'ils sont inexistantes en solution. Donc, l'échange d'électrons qui a lieu à l'interface métal/solution sera fortement dépendant de la surface du métal permettant cet échange.

Pour ce faire, nous allons introduire la notion de vitesse surfacique c'est-à-dire une vitesse ramenée à la surface S de l'électrode, soit :

$$v(t) = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d(n_{Ox})}{dt}(t)$$

Où v est en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ou $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$

Au cours du temps, la réaction de réduction s'effectue, la quantité de l'espèce oxydante (n_{Ox}) présente en solution diminue :

	Ox	+	ne⁻	↔	Red
	n_{Ox}				n_{Red}
à t = 0	$(n_{Ox})_0$				0
à t	$(n_{Ox})_t = (n_{Ox})_0 - N$				N

Pour chaque mole de Ox transformée, n moles d'électron seront consommées.

Si nous notons N la quantité d'oxydant transformée au cours de la réaction, la charge associée aux électrons mis en jeu (q) :

$$q = N \cdot n \cdot F$$

Implique que :

$$(n_{ox})_t = (n_{ox})_0 - N = (n_{ox})_0 - \frac{q}{n F}$$

On déduit donc la vitesse surfacique :

$$v(t) = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d}{dt} \left[(n_{ox})_0 - \frac{q}{n F} \right] = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d(n_{ox})_0}{dt} + \frac{1}{S} \cdot \frac{d}{dt} \left[\frac{q}{n F} \right]$$

$$\Rightarrow v(t) = \frac{1}{n F S} \cdot \frac{dq}{dt}$$

$$\text{où } i = \frac{dq}{dt}$$

i : s'exprime en C.s⁻¹ qu'est l'équivalent à de l'ampère (A).

La vitesse d'une réaction électrochimique peut être mesurée en suivant les variations de courant électrique traversant l'électrode.

En conclusion :

Si l'on s'intéresse au courant généré à l'électrode par une réaction électrochimique, nous remarquons qu'il s'exprime en fonction de plusieurs paramètres :

- La surface de l'électrode.
- Le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.
- La vitesse de la réaction électrochimique (la vitesse d'échange des électrons entre une espèce redox et le métal).

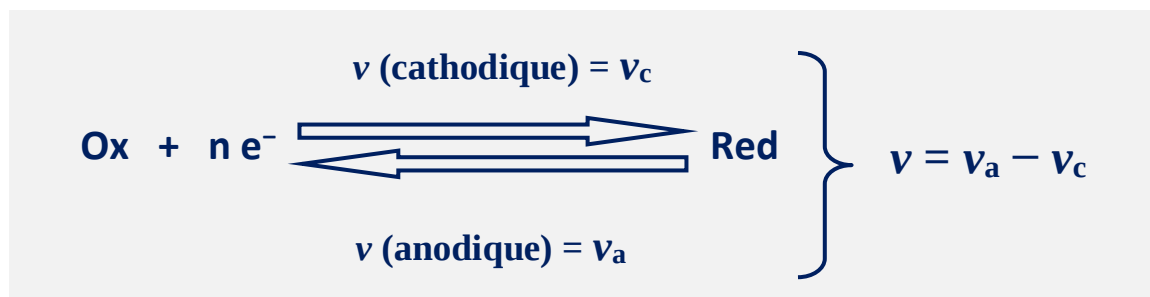
I.4.2 Relation courant/vitesse globale d'une réaction électrochimique :

A partir de l'expression générale de la vitesse d'une réaction électrochimique on a :

$$v(t) = \frac{1}{n F S} \cdot i$$

$$\Rightarrow i = n \cdot F \cdot S \cdot v(t)$$

La vitesse globale d'une réaction électrochimique peut être également écrite comme suit:



Le courant global associé est :

$$i = n.F.S.v = n.F.S.(v_a - v_c)$$

$$\begin{cases} i > 0 : \text{Oxydation} : \eta_a > E_{\text{eq}} \\ i < 0 : \text{Réduction} : \eta_c < E_{\text{eq}} \end{cases}$$

Dans le cas où la réaction est déplacée par ex dans le sens de la réduction on a : $v_c > v_a$



Donc : $v = (v_a - v_c) < 0$ implique :

$$i = n.F.S.(v_a - v_c) < 0$$

Dans le cas d'une réaction d'oxydation :

$$v_a > v_c : i = n.F.S.(v_a - v_c) > 0.$$

I.4.2.1 Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique (Courbe $i=f(E)$) :

Généralement pour faire tracer les courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$) on fait une microélectrolyse avec montage à 3 électrodes, où il n'y a pas de modification de la composition de la solution.

Le dispositif consiste en :

- **Une cellule** : contenant le solvant, l'électrolyte support et les espèces à étudier.
- **Un potentiostat** : permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.
- **Trois électrodes** :
 - 1- **Une électrode de travail (ET)**, où se produisent les réactions électrochimiques.
 - 2- **Une électrode auxiliaire (E_{Ax})**: assure le passage du courant entre lui et l'ET.
 - 3- **Une électrode de référence (ER)**: permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

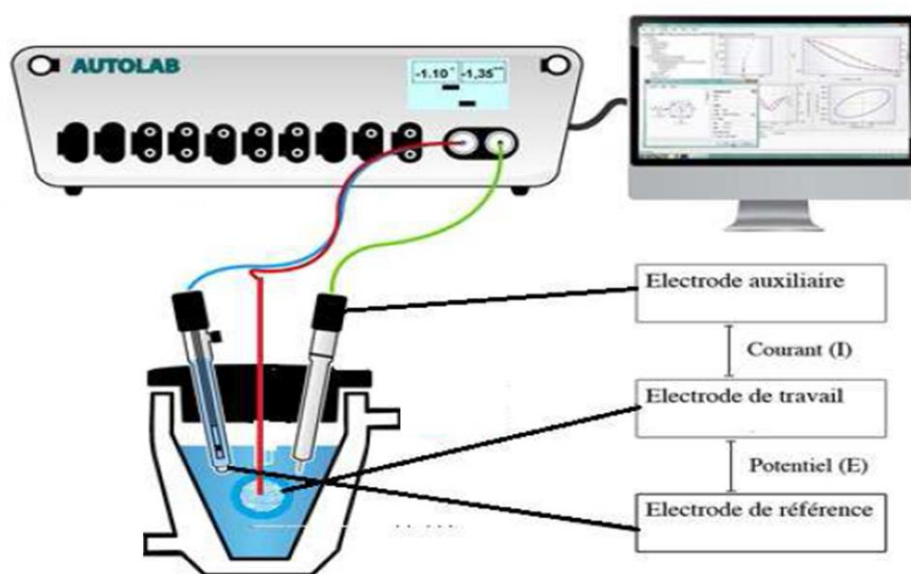


Figure (I.6) : Schéma du montage trois électrodes.

Ce système fait varier régulièrement le potentiel imposé par rapport à une ER et mesurant le courant issu de la transformation électrochimique entre l'ET et l'E_{Ax}.

- La fonction $i = f(E)$ permet de voir comment réagit un système électrochimique lorsqu'on lui impose un potentiel différent de son potentiel d'équilibre.
- Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) dépend généralement des concentrations du couple Ox/Red et éventuellement du pH.

- Quand on impose à un système électrochimique un potentiel différent de son potentiel d'équilibre, les concentrations en oxydant et en réducteur vont évoluer en conséquence.

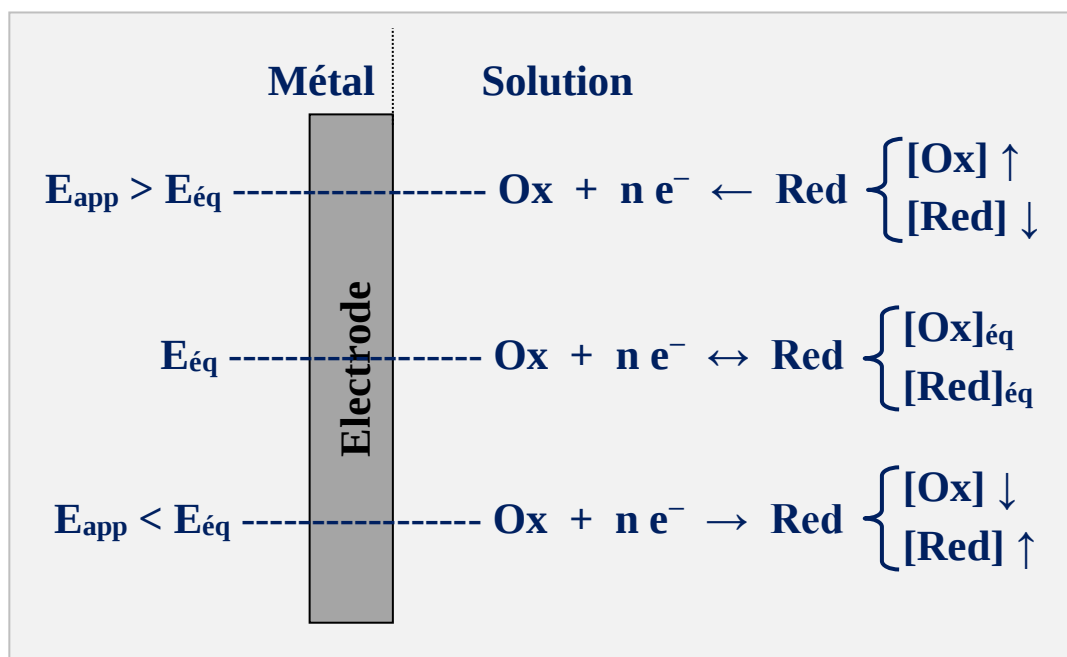


Figure (I.7) : Cinétique d'une réaction électrochimique.

Si on applique : $E_{app} > E_{eq}(Ox/Red)$:

$[Ox] \uparrow$ et $[Red] \downarrow$, l'augmentation du potentiel d'électrode engendre l'oxydation de l'espèce réducteur du couple (Ox/Red) : Alors nous forçons le système à subir une oxydation. Dans ce cas la courbe intensité/potentiel représentative du système soit de la forme :

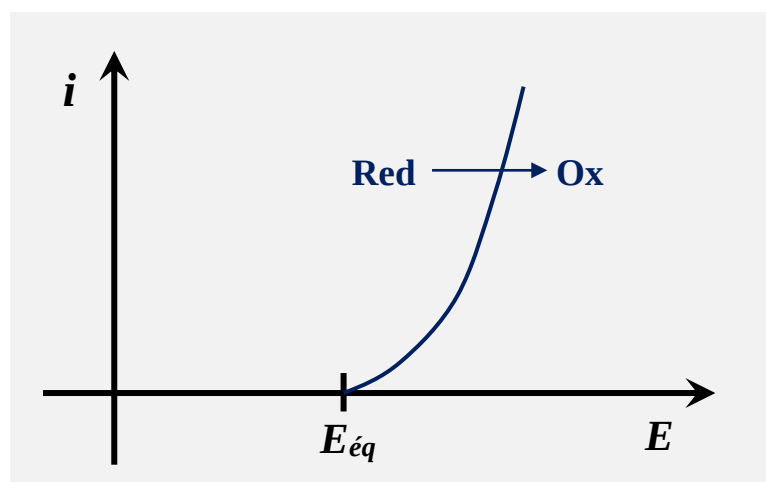


Figure (I.8) : Courbe intensité/potentiel pour une réaction d'oxydation.

Si l'on impose : $E_{app} < E_{eq}(Ox/Red)$:

$[Ox] \downarrow$ et $[Red] \uparrow$, Le système va s'ensuivre une réduction (la circulation des électrons au sein du métal s'effectuera alors en sens inverse). Dans ce cas la courbe intensité/potentiel du système soit de la forme :

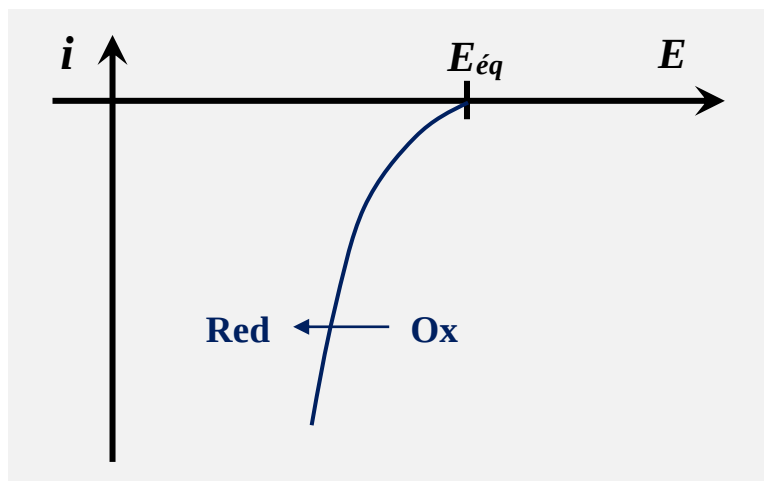


Figure (I.9) : Courbe intensité/potentiel pour une réaction de réduction.

En Conclusion : En faisant varier le potentiel de l'électrode de travail autour de potentiel d'équilibre du couple (Ox/Red), la courbe $i = f(E)$ obtenue présente l'allure suivante :

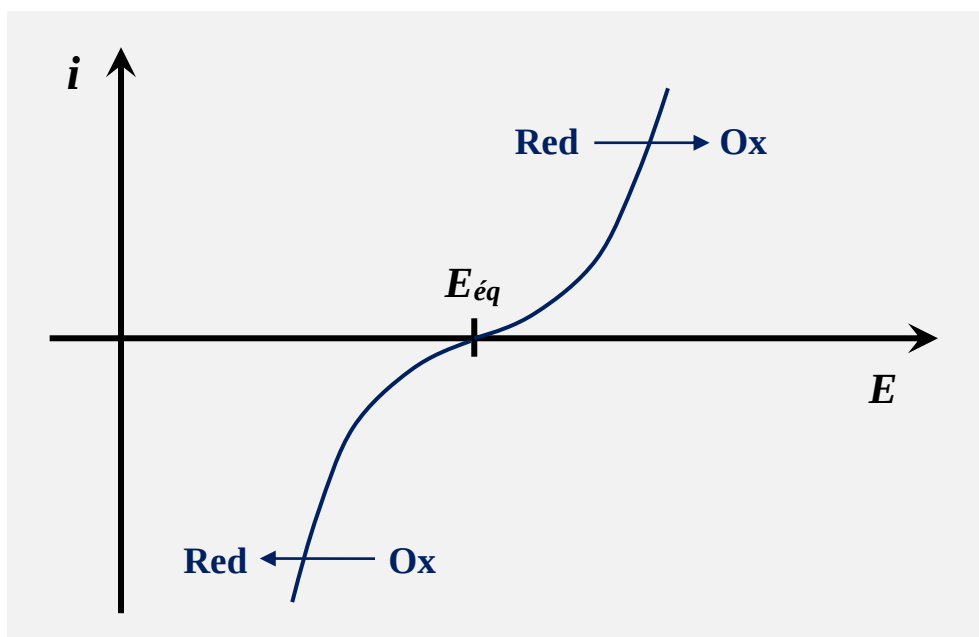


Figure (I.10) : Courbe intensité/potentiel pour une réaction globale d'oxydoréduction.

En outre: l'allure de la courbe nous renseigne également sur la cinétique de la réaction :

- Plus le « palier » pour une intensité nulle est grand, et plus la réaction d'oxydoréduction est lente. En effet, l'intensité du courant d'électrolyse est proportionnelle à la vitesse de la réaction.

✚ Le système est dit rapide ou électrochimiquement réversible, ce que signifie que dès que l'on sort de l'équilibre du système, le système réagit rapidement et un courant est immédiatement détecté (courant d'oxydation ou courant de réduction).

Le transfert d'électron est alors rapide et les vitesses d'arrivée des réactifs sur l'électrode et de départ des produits sont égales.

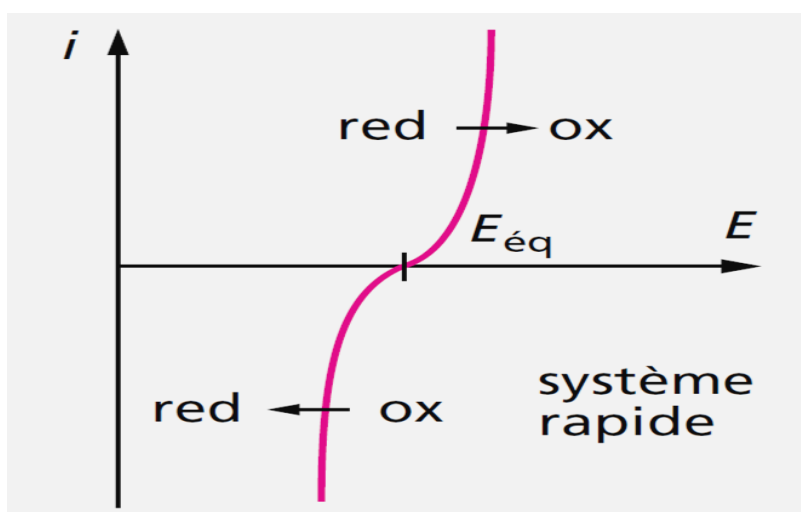


Figure (I.11) : Courbe intensité/potentiel d'une réaction d'oxydoréduction (Système rapide)

Donc, un système est dit rapide lorsqu'un courant d'oxydation ou de réduction important apparaît dès qu'une surtension est appliquée.

✚ Le système est dit lent ou électrochimiquement irréversible : en d'autre terme, le système ne réagit pas immédiatement et il nécessite d'appliquer une surtension (surtension anodique η_a ou cathodique η_c) afin d'avoir la réaction d'oxydation ou de réduction démarrer.

Dans ce cas le transfert de matière, flux de diffusion/migration des réactifs et des produits de la réaction d'électrode, est rapide par rapport à la réaction de transfert d'électrons.

Un système est dit lent lorsque le courant reste très faible pour des faibles surtensions.

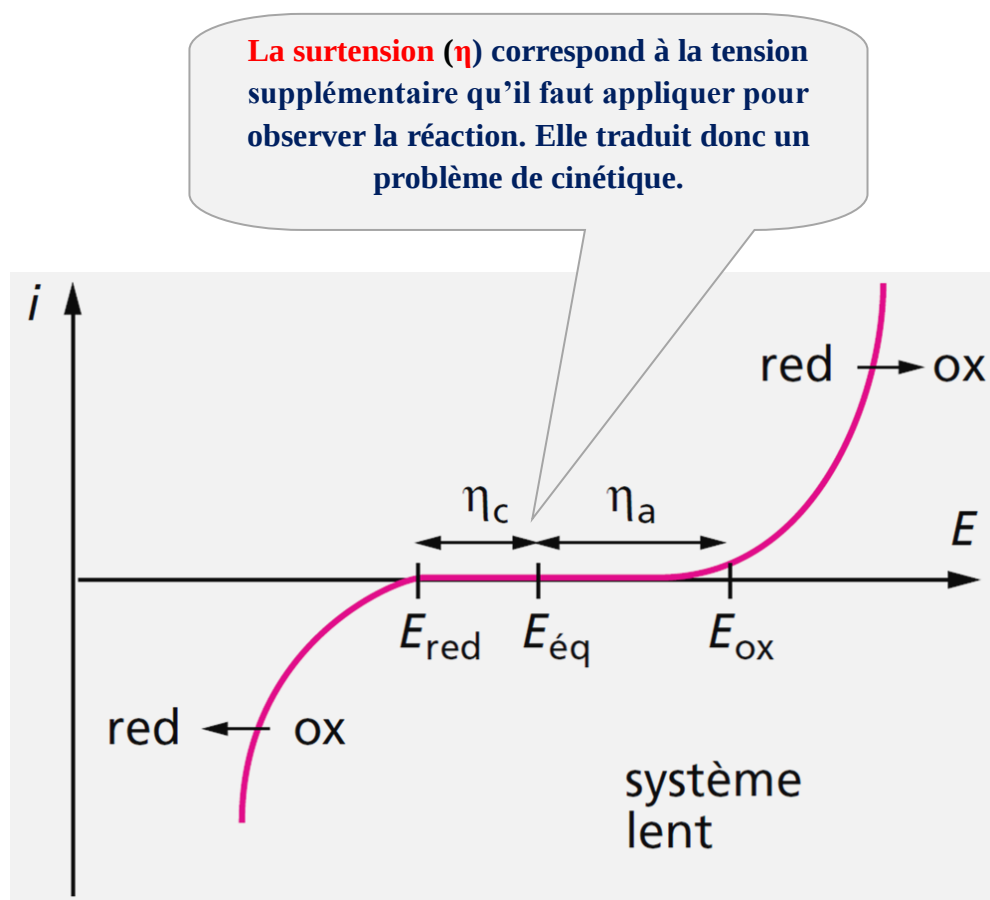


Figure (I.12) : Courbe intensité/potentiel d'une réaction d'oxydoréduction (Système lent).

Les courbes intensités/potentiels en pratique :

Les courbes $i=f(E)$ trouvent leur application par exemple pour suivre la cinétique d'électrolyse de certaines espèces chimiques.

- La première étape consistera à définir le domaine d'électroactivité du solvant. Ceci nous permet de déterminer les limites en potentiel qu'il sera possible d'exploiter.
- Dans le cas où le solvant est l'eau, le diagramme $i=f(E)$ à l'aspect suivant :
- Il y a toujours deux limites : l'une correspond à la barrière d'oxydation de l'eau en O_2 , la seconde correspond à la réduction des protons en H_2 .
- Ces bornes nommées : murs du solvant, limitant la zone d'étude, ce qui signifie que tout système redox se transformant en dehors de cette zone ne sera pas visible.

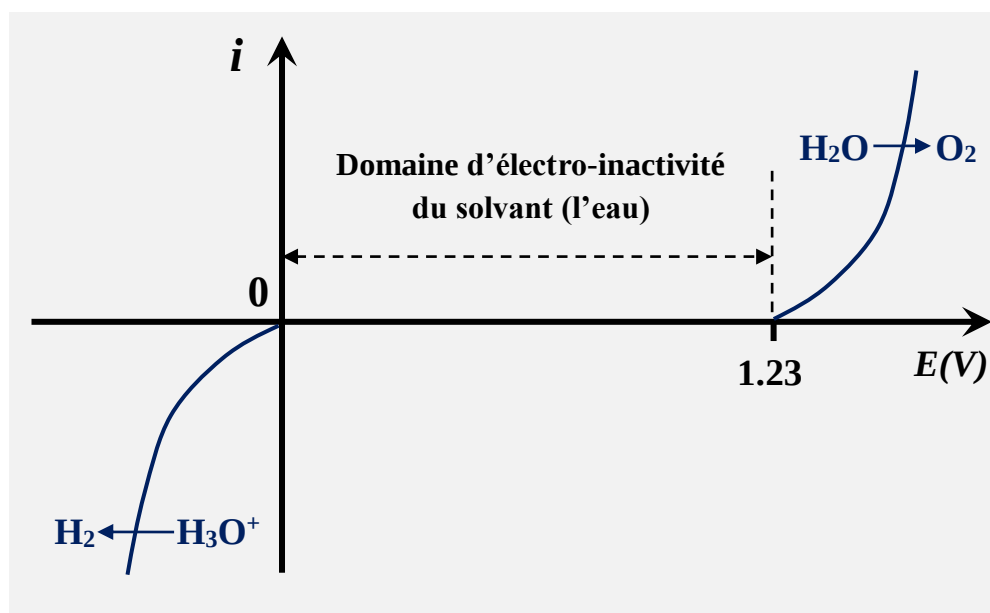


Figure (I.13) : Domaine de stabilité électrochimique de l'eau.

- Si le potentiel redox de l'espèce étudiée est compris dans le domaine d'électro-inactivité de l'eau (solvant), il sera alors possible de suivre sa cinétique de transformation.

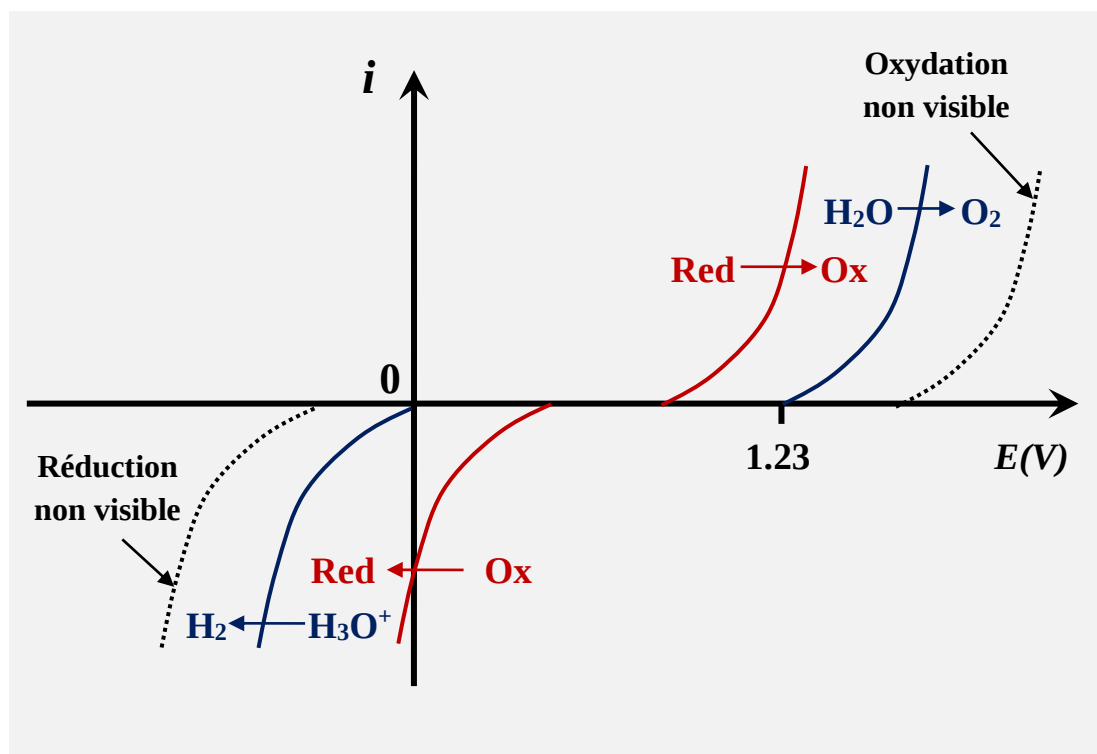


Figure (I.14) : Domaine de visibilité des réactions électrochimiques par rapport à l'eau.

Le domaine d'électro-activité d'une espèce au sein d'un solvant représente la plage de potentiels où le solvant n'est pas électro-actif (le courant dû au solvant est quasiment nul); le domaine d'électro-activité d'une espèce doit être dans le domaine d'électro-inactivité du solvant.

I.4.2.2 Cinétique électrochimique limitée par le transfert électronique :

Deux processus peuvent guider la vitesse d'une réaction électrochimique :

- Le transfert électronique (vitesse de l'échange électronique à l'interface métal/solution).
- Le transfert de masse (cinétique de transport des espèces vers l'électrode).

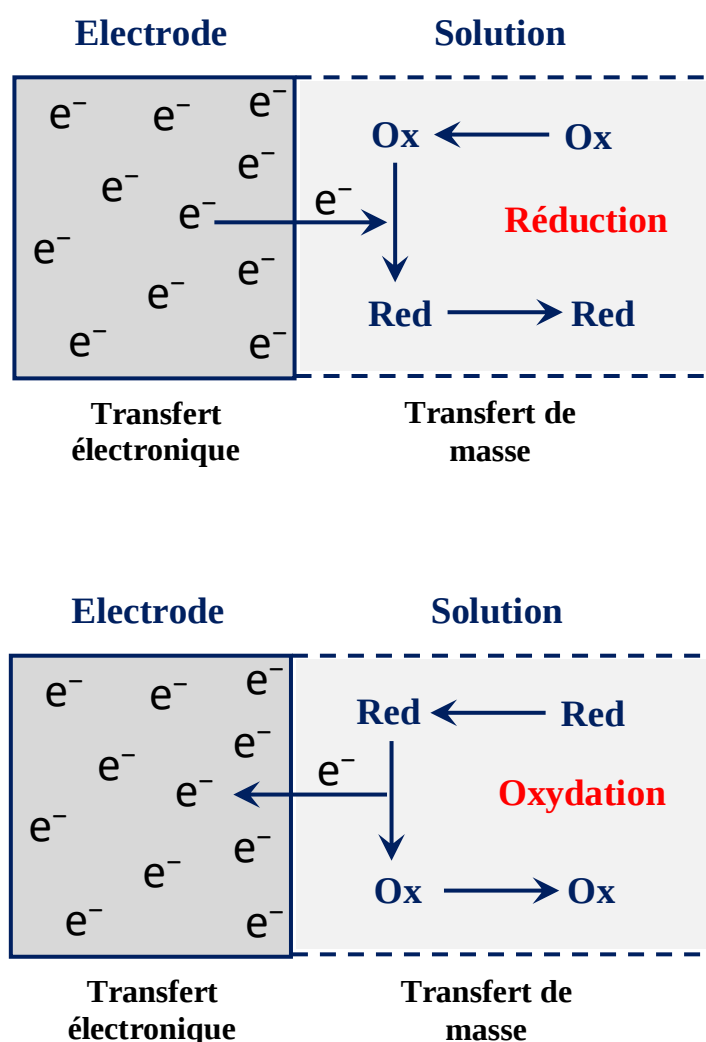


Figure (I.15) : Mécanisme de transfert électronique à l'interface métal/solution et du transfert de masse vers l'électrode.

La vitesse globale sera la vitesse du processus le plus lent qui intervient dans la transformation électrochimique. En prenant le transfert électronique est l'étape limitante de la cinétique (le transfert de masse s'effectue plus rapidement que l'échange électronique).

Comme il a été montré précédemment le courant global d'une réaction électrochimique :

$$i = n.F.S.v = n.F.S(v_a - v_c) \dots \dots (1)$$

De plus, il est possible d'exprimer les vitesses anodiques et cathodiques en fonction de la concentration des espèces Ox et Red présente au voisinage de l'électrode au temps (t) :

$$v_a = k_a.C_{Red}(0, t) \quad \text{où} \quad k_a = k_0.e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \dots \dots (2)$$

$$v_c = k_c.C_{Ox}(0, t) \quad \text{où} \quad k_c = k_0.e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \dots \dots (3)$$

k_0 : la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique (m.s^{-1} ou cm.s^{-1}).

α : le coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$). De manière générale $\alpha \approx 0.5$.

En remplaçant (2) et (3) dans (1) on obtient :

$$i = n.F.S.k_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} . C_{Red}(0, t) - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} . C_{Ox}(0, t) \right]$$

I.4.2.3 Systèmes électrochimiques réversibles et irréversibles :

- Si k_0 est élevée (entre 0.1 et 10 cm.s^{-1}) :

le système est dit rapide ou électrochimiquement réversible.

- Si k_0 est entre 10^{-6} et 0.1 cm.s^{-1} :

le système est dit quasi-réversible.

- Si k_0 est faible (entre 10^{-15} et 10^{-6} cm.s^{-1}) :

le système est dit lent ou électrochimiquement irréversible.

La courbe $i = f(E)$ obtenue pour les trois systèmes présente l'allure suivante :

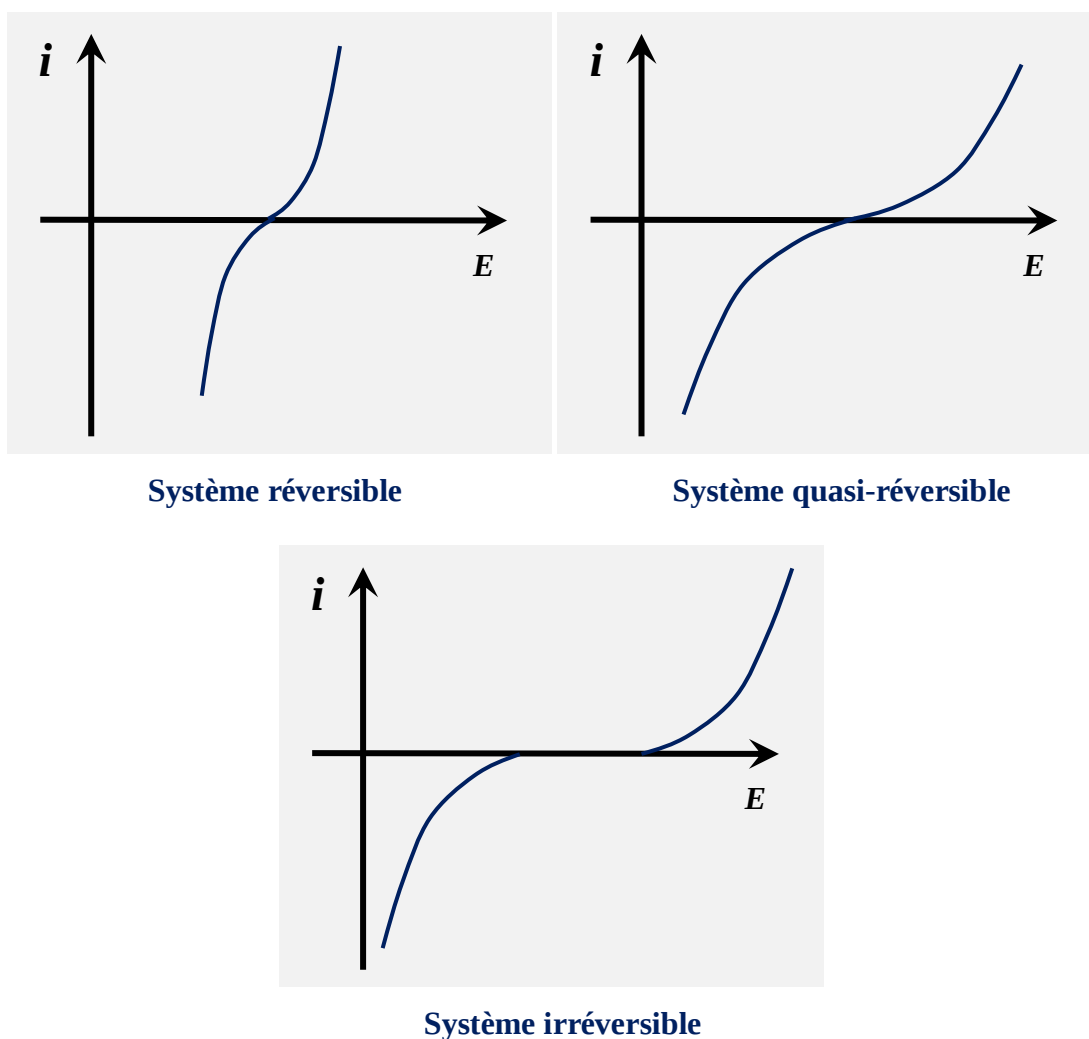


Figure (I.16) : La cinétique des différents systèmes électrochimiques.

Lorsque l'espèce électroactive (qui intervient dans le couple rédox) est en solution, l'intensité de courant augmente à un certain moment où elle se stabilise à une valeur fixe. Ce n'est plus la vitesse d'échange d'électrons au niveau de l'électrode, qui limite la cinétique de la réaction électrochimique, mais c'est la vitesse de diffusion de l'espèce de la solution vers l'électrode.

La courbe $i = f(E)$ (Courbe A) présente alors un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'espèce consommée. Néanmoins, lorsque l'espèce électroactive est l'électrode lui-même (ou un solide plaqué sur l'électrode), on n'aura pas de palier de diffusion.

La courbe $i = f(E)$ (Courbe B) pour :



a typiquement l'allure ci-contre pour un système rapide.

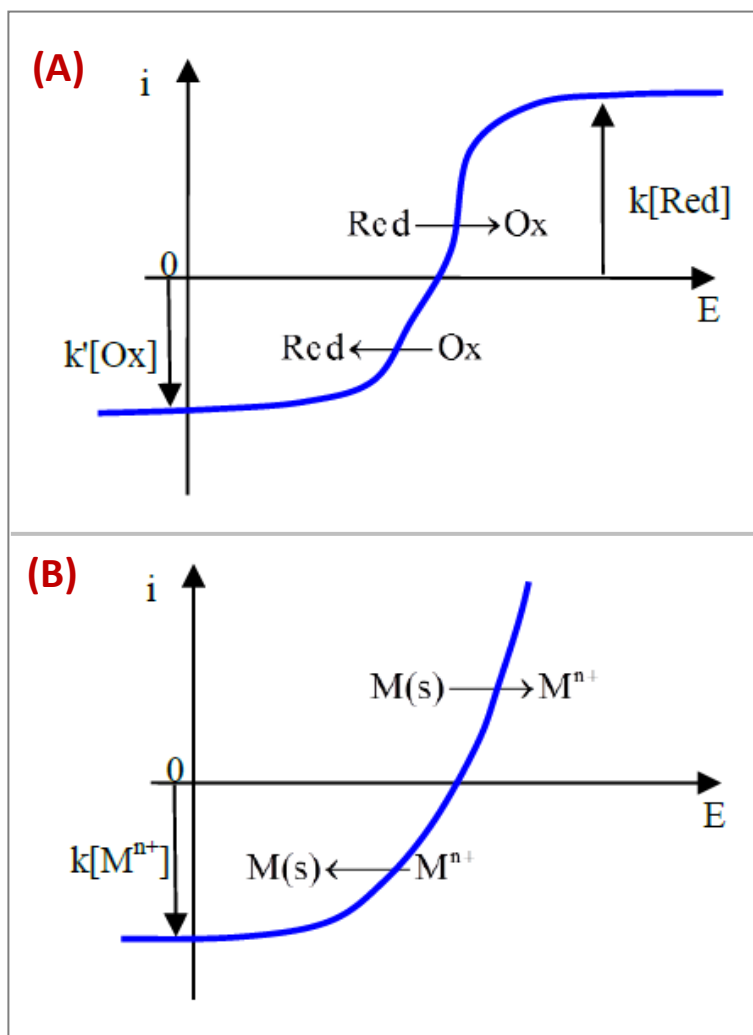


Figure (I.17) : L'allure de la courbe $i = f(E)$ **(A)** lorsque l'oxydant et le réducteur sont mis en solution, **(B)** lorsque l'oxydant (M^{n+}) mis en solution et le réducteur ($\text{M}_{(\text{s})}$) est l'électrode lui même.

I.4.3 Densité de courant :

En général, il y a plusieurs types d'espèces chargées en mouvement : le courant total est créé par le mouvement des différents porteurs de charge. La densité de courant $\vec{j}$ est la

densité de flux global de charges (vecteur de module exprimé en Am^{-2}), c'est-à-dire la somme des densités de flux de charge de chacun des porteurs de charge :

$$\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i$$

Pour toute surface (S) orientée par le vecteur normal $\vec{n}$ et d'aire S. l'intensité du courant traversant cette surface correspond à la quantité de charge la traversant par unité de temps elle est ainsi définie par :

$$I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot \vec{n} \cdot dS = \frac{dq}{dt}$$

Avec :

I : l'intensité du courant à travers la surface (S) (signe de I défini par le choix de l'orientation de $\vec{n}$) [A]

$\vec{j}$: La densité de courant locale, module en [Am^{-2}]

dq : Un petit élément de charge traversant (S)[C]

dt : Un petit élément de durée [s]

Cette définition précise concerne l'intensité du courant qui est un scalaire correspondant aux flux ou débit global de charge ($1A = 1 C.s^{-1}$). C'est une grandeur qui n'est définie que par référence à une surface.

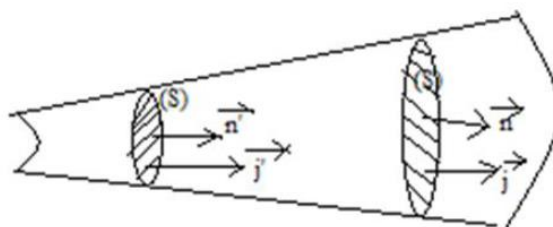
I.4.4 Electro-neutralité et courant conservatif :

Grace à la propriété d'électro-neutralité en volume d'un matériau conducteur, on peut montrer que le courant est le même dans toute section de conducteur, perpendiculaire ou non à la densité de courant. On peut alors définir sans ambiguïté(en dehors de signe) le courant I traversant le milieu conducteur, puisqu'il est identique quelle que soit la position choisie, c'est-à-dire une surface coupant l'ensemble des lignes de courant :

$$I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot \vec{n} \cdot dS = \iint_{(S)} \vec{j}' \cdot \vec{n}' \cdot dS$$

On dit aussi que le courant est conservatif.

Une conséquence importante de cette propriété est illustrée sur la figure ci-dessous où l'on considère un conducteur avec une section d'aire non-constante.



Le courant est le même dans les deux sections considérées. Les densités de courant moyenne à ces niveaux ne peuvent donc pas être identiques : la densité de courant moyenne est supérieure au niveau de la petite section par rapport à la plus grande. On a une relation du type : $I = \langle j \rangle S = \langle j' \rangle S'$

Convention de signe du courant à une interface :

Pour un point de fonctionnement donné, le sens de circulation du courant dans l'ensemble du système, c'est-à-dire l'orientation du vecteur de densité de courant en chaque point, toujours défini sans ambiguïté.

Courant compte positivement si l'électrode est globalement le siège d'une oxydation :

$$\text{Anode } I > 0$$

Courant compté négativement si l'électrode est globalement le siège d'une réduction :

$$\text{Cathode } I < 0$$

Compte tenu de la définition du courant à travers une surface, la convention adoptée ici revient à orienter la normale à l'interface du métal vers l'électrolyte. (Voir figure ci-dessous) cette convention correspond de plus à une convention habituelle en thermodynamique : ce qui sort du système (ou ce qui fournit par celui-ci) est compté négativement alors que ce qui y entre (ou ce qui lui est fourni) est compté positivement.

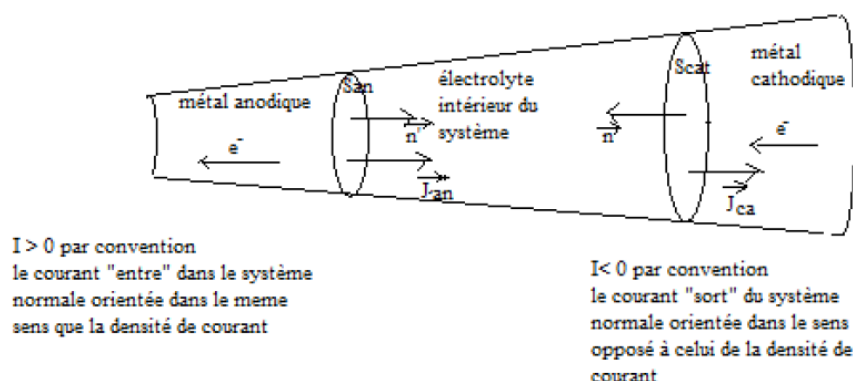


Figure (I.18) : Schéma illustrant la convention de signe du courant dans un système électrochimique.

En particulier, le courant qui traverse l'interface anodique a la même valeur absolue que celui qui traverse l'interface cathodique. Cette propriété est importante d'un point de vue pratique, dans la mesure où, les surfaces respectives des deux électrodes n'étant pas nécessairement égales. Il faut en général prendre en compte le fait que les densités de courant moyennes au niveau de chaque interface ne sont alors pas identiques.

En tenant compte de la convention de signe précédemment introduite, on a toujours :

$$|I| = \langle j_{an} \rangle S_{an} = -\langle j_{ca} \rangle S_{ca}$$

Pour illustrer cette propriété, dans un cas de figure important en électrochimie analytique, on considère un système, dont l'électrode de travail est un disque de cuivre de 2mm de rayon (section d'un fil métallique enrobé par un matériau isolant) alors que la contre électrode est un fil de platine de diamètre 1mm plongeant sur une longueur l dans l'électrolyte.

On souhaite estimer la longueur du fil de platine nécessaire pour que la moyenne de la densité de courant à sa surface soit 100 fois plus faible que celle qui traverse l'électrode de travail, lorsque les deux électrodes sont reliées à une source d'énergie électrique extérieure.

La conservation du courant aux deux électrodes, permet d'écrire :

$$|j_{cuivre}| \times \pi r^2 = |j_{platine}| \times (\pi r'^2 + 2\pi r'l)$$

Il faut donc une longueur de fil de platine de l'ordre de 20cm

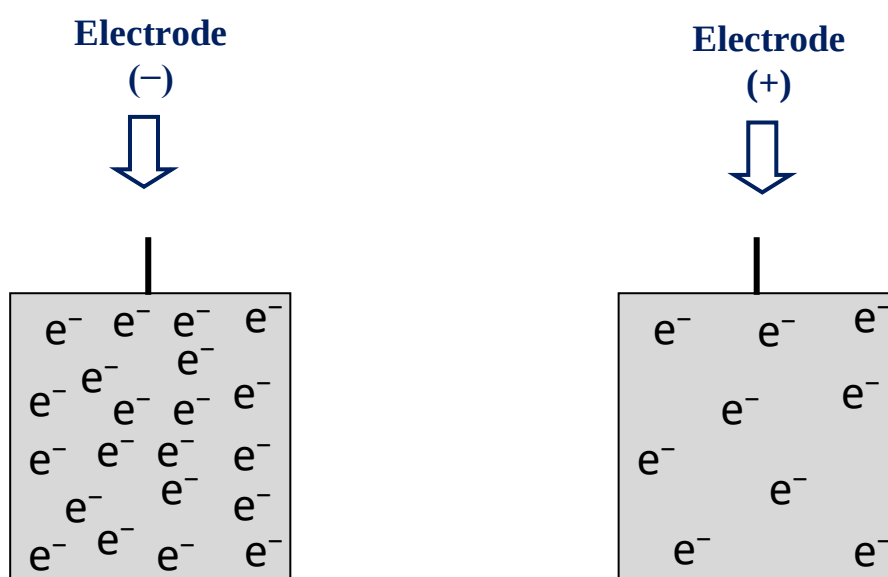
I.4.5 Polarité des électrodes :

La polarité des électrodes, est définie par rapport au signe de la tension (potentiel) de la cellule électrochimique (pile ou électrolyseur).

Par exemple : Si la tension est positive, on attribue la polarité (+) à l'électrode de travail, et la polarité (-) à la contre électrode. Inversement, si E est négatif, c'est l'électrode de travail qui présente la polarité (-) et l'autre soit de polarité (+).

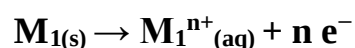
Electrode (+) : borne qui subit un appauvrissement en électrons soit par l'effet d'un générateur électrique (électrolyse), soit par l'effet d'une transformation chimique à l'électrode qui constitue cette borne (pile).

Electrode (-) : borne qui subit un enrichissement en électrons soit par l'effet d'un générateur électrique (électrolyse), soit par l'effet d'une transformation chimique à l'électrode qui constitue cette borne (pile).



I.4.5.1 Polarité des électrodes dans la pile :

- L'anode est le lieu de l'oxydation, elle s'enrichit en électrons par :



Ainsi elle devient **la borne (-)**.

- La cathode est le lieu de la réduction, elle s'appauvrit en électrons par :



Ainsi elle devient **la borne (+)**.

Lorsque l'on relie la pile à un circuit électrique, la réaction avance à nouveau, les électrons sont expulsés par l'anode, ils circulent à travers le circuit électrique et enfin ils sont capturés par la cathode.

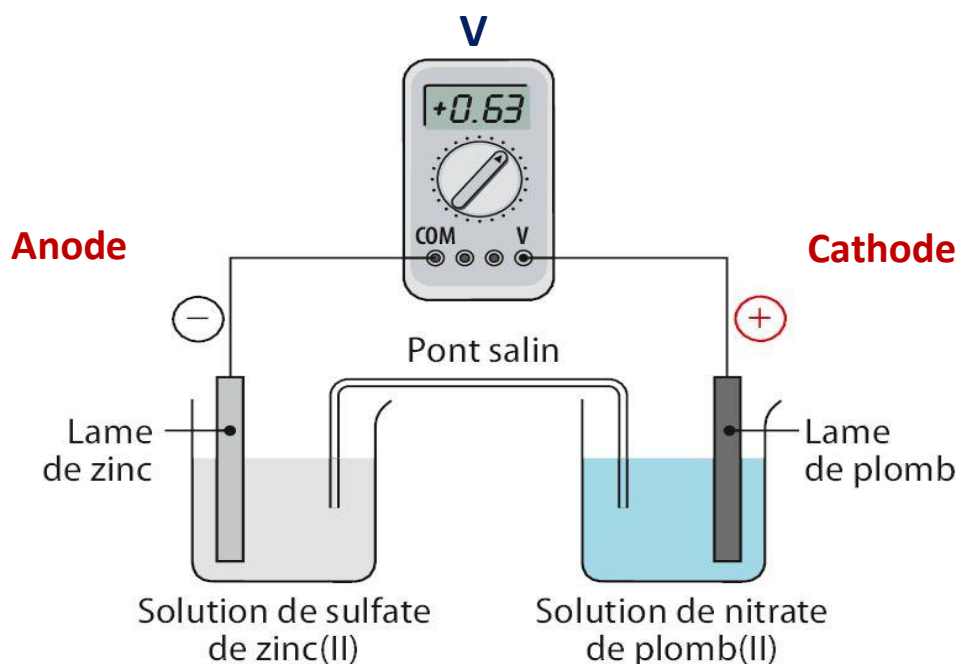


Figure (I.19) : Schéma de principe de fonctionnement d'une pile.

I.4.5.2 Polarité des électrodes dans l'électrolyseur :

C'est le générateur forçant la réaction qui impose la polarité. C'est aussi qui impose le sens de circulation des électrons, des anions, des cations et du courant électrique.

- **L'électrode (+)**, depuis laquelle le générateur pompe les électrons, la réaction qui se déroule à cette électrode doit libérer des électrons; c'est une oxydation. Cette électrode (+) est l'anode.
- **L'électrode (-)**, depuis laquelle le générateur refoule les électrons; la réaction qui se déroule à cette électrode doit capturer des électrons, c'est une réduction. Cette électrode (-) est la cathode.

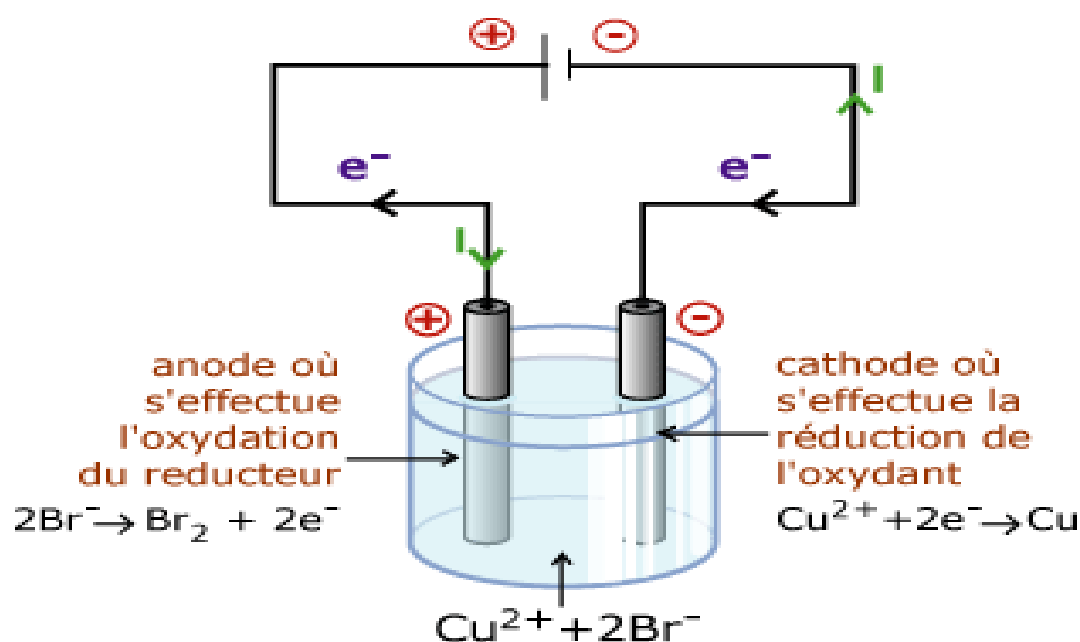


Figure (I.20) : Schéma de principe de l'électrolyse.

I.5 L'équation de Butler-Volmer :

Elle est applicable lorsque le transfert de charge est considéré l'étape limitante de la réaction (pas de limitation par transport de matière diffusif) et lorsque celle-ci se déroule en une seule étape. Cette équation fait le lien entre le transfert de charge se déroulant à l'électrode et son potentiel.

On a exprimé précédemment le courant en fonction de la concentration des espèces Ox et Red présentes au voisinage de l'électrode au temps (t) :

$$i = nFSk_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ) \right)} \cdot C_{\text{Red}}(0, t) - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ) \right)} \cdot C_{\text{Ox}}(0, t) \right]$$

Et comme $E = E_{\text{éq}} + \eta$ on peut également écrire :

$$i = nFSk_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\eta + E_{\text{éq}} - E^\circ) \right)} \cdot C_{\text{Red}}(0, t) - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT}(\eta + E_{\text{éq}} - E^\circ) \right)} \cdot C_{\text{Ox}}(0, t) \right]$$

Donc :

$$i = nFSk_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right)} e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^\circ)\right)} \cdot C_{\text{Red}}(0, t) - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right)} e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^\circ)\right)} \cdot C_{\text{Ox}}(0, t) \right]$$

Si nous faisons intervenir dans la dernière expression la concentration de l'espèce oxydante et de l'espèce réductrice en utilisant la relation de Nernst :

$$E_{\text{éq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right) \Rightarrow e^{\left(\frac{nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^\circ)\right)} = \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right)$$

C_{Ox}^* et C_{Red}^* : sont les concentrations de l'oxydant et du réducteur à l'équilibre.

Il devient que :

$$i = nFSk_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right)} \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right)^{(1-\alpha)} \cdot C_{\text{Red}}(0, t) - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right)} \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right)^{(-\alpha)} \cdot C_{\text{Ox}}(0, t) \right] \dots (*)$$

On a aussi :

$$\begin{aligned} i_0 &= nFSk_0 (C_{\text{Red}}^*)^\alpha \cdot (C_{\text{Ox}}^*)^{1-\alpha} \\ \Rightarrow \frac{i_0}{nFSk_0} &= (C_{\text{Red}}^*) \cdot \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right)^{(1-\alpha)} \\ \Rightarrow \frac{i_0}{nFSk_0 (C_{\text{Red}}^*)} &= \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right)^{(1-\alpha)} \dots (1) \\ \Rightarrow \frac{i_0}{nFSk_0} &= (C_{\text{Ox}}^*) \cdot \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right)^{(-\alpha)} \\ \Rightarrow \frac{i_0}{nFSk_0 (C_{\text{Ox}}^*)} &= \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right)^{(-\alpha)} \dots (2) \end{aligned}$$

Si on remplace (1) et (2) dans la dernière expression (*) on trouve :

$$i = nFSk_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right)} \left(\frac{i_0}{nFSk_0 (C_{\text{Red}}^*)} \right) \cdot C_{\text{Red}}(0, t) - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right)} \left(\frac{i_0}{nFSk_0 (C_{\text{Ox}}^*)} \right) \cdot C_{\text{Ox}}(0, t) \right]$$

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)} \cdot \frac{C_{Red}(0, t)}{(C_{Red}^*)} - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)} \cdot \frac{C_{Ox}(0, t)}{(C_{Ox}^*)} \right]$$

Nous sommes dans le cas où le transfert de masse n'est pas pris en compte puisque la réaction électrochimique est le processus limitant. Il n'y a donc pas lieu de différence de concentrations en solution et à l'électrode, on a alors :

$$C(0, t) = C^*$$

Et l'expression devient :

$$\Rightarrow i = i_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)} - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)} \right]$$

Cette expression est la relation de Butler-Volmer.

I.6 Loi de Tafel :

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la Figure suivante, où l'on a représenté l'évolution des densités de courant i , i_a et i_c en fonction du potentiel E .

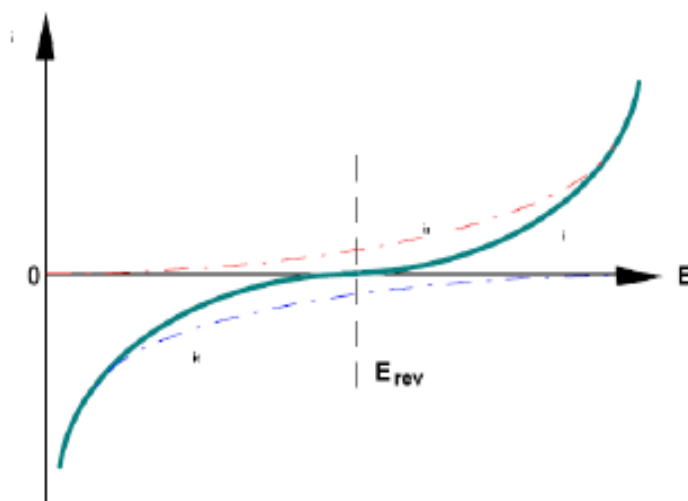


Figure (I.21) : Évolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire).

Remarque :

- Pour certains systèmes rédox, i_a et i_c sont pratiquement nuls pour E_{rev} (ou E_{eq}).
- De tels systèmes sont appelés systèmes lents.
- Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(-(1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta_c\right)$$

On peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) z F}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{i_a}{i_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = \beta_c \ln \frac{i_c}{i_0}$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log(i_a) = \frac{\eta_a}{2.3 \beta_a} + \log(i_0)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log(i_c) = \frac{\eta_c}{2.3 \beta_c} + \log(i_0)$$

Les relations $\log(i_a)$ et $\log(i_c)$ sont appelées les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer.

La représentation $\log(i)$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel qui correspond à $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la Figure ci-dessus. Les domaines de potentiels

pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

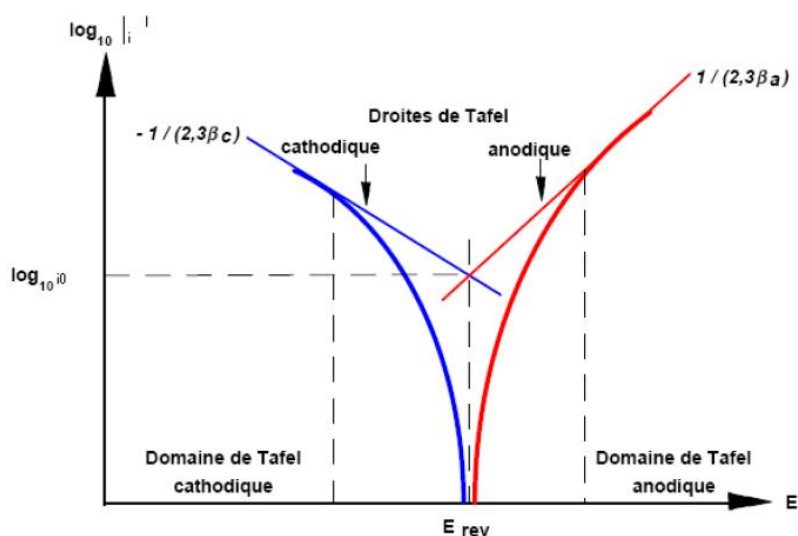


Figure (I.22) : Courbe $\log|i| = f(E)$ et droites de Tafel

I.7 Transport des espèces en solution :

Les différentes étapes d'une réaction d'oxydoréduction à l'interface électrode-solution sont schématisées ci-après :

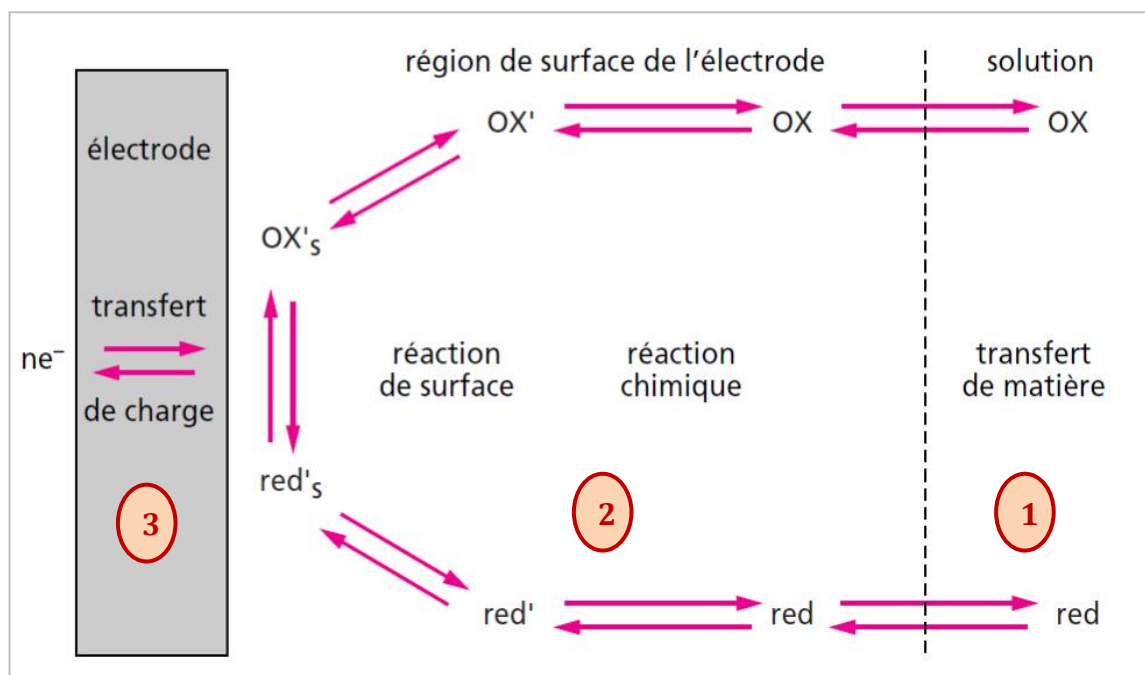


Figure (I.23) : Transfert des espèces en solution et mécanisme des réactions d'électrode.

I.7.1 Transfert de matière (masse) en solution :

C'est l'étape de transport des espèces électroactives de la solution vers la surface de l'électrode (arrivée des réactifs) ou dans le sens inverse (départ des produits).

On distingue trois modes de transport de matière en solution :

- ✚ **La migration** : qui correspond à un déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique ;
- ✚ **La diffusion** : qui est un déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration provoqué par la réaction électrochimique (disparition des réactifs et apparition des produits), d'où une valeur de la concentration différente à la surface de l'électrode et dans la solution ;
- ✚ **La convection** : un mouvement est imposé de l'extérieur sous forme d'agitation mécanique, ou une rotation de l'électrode.

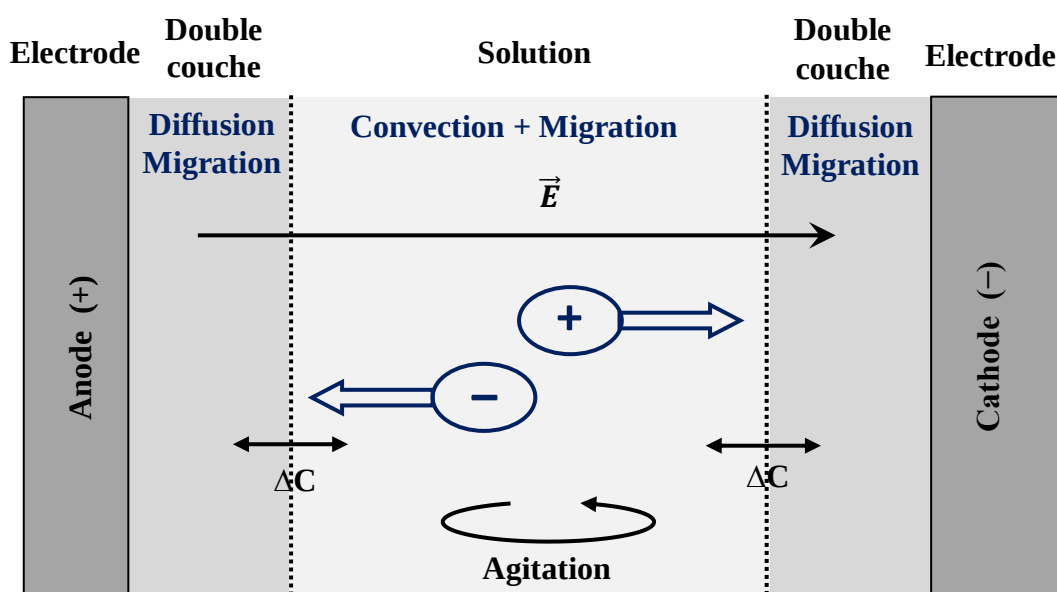


Figure (I.24) : Les différents modes de transport de matière en solution.

I.7.2 Réactions de surface et réactions chimiques :

Les réactions de surface qui peuvent être mise en jeu sont l'adsorption des réactifs et la désorption des produits formés; il peut également se produire des réactions chimiques avant ou après le transfert de charge.

I.7.3 Transfert de charge :

Transfert des électrons à l'interface de l'électrode, dans la zone d'épaisseur 1 *nm* environ, appelée « double couche » ou bien la « couche de diffusion ».

En effet, comme nous l'avons cité précédemment les deux étapes suivantes: transfert de matière en solution et transfert de charge à la surface de l'électrode peuvent constituer l'étape limitante de la cinétique des réactions électrochimiques.

Chapitre II :
Notions d'oxydoréduction

II.1 Classement des couples Redox :

II.1.1 Notion de potentiel relatif à un couple redox :

II.1.1.1 Potentiel électrochimique :

En électrochimie, le potentiel électrochimique est une grandeur thermodynamique, en joules par mole, équivalent au potentiel chimique mais tenant compte des espèces électriquement chargées. Il ne faut pas confondre avec le potentiel d'électrode en volts.

Bien qu'il s'agisse exactement de la même notion : contribution à l'enthalpie libre (énergie libre) de l'espèce i , chargée ou non, dans le milieu considéré. Cependant, on introduit également souvent une autre notation ($\tilde{\mu}$).

On le définit ainsi par :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) + z_i F \varphi$$

Où : μ_i : le potentiel chimique de l'espèce i .

$z_i F$: la charge électrique de i , (z_i son nombre de charge et F étant le Faraday).

φ : est le potentiel électrostatique de la phase j , appelé aussi potentiel Galvani.

Potentiel électrostatique ou potentiel Galvani:

Le potentiel de Galvani ou potentiel interne (φ) doit son nom à *Luigi Galvani*, c'est la différence de potentiel électrostatique entre l'intérieur d'un conducteur et le vide. Contrairement au potentiel Volta, il n'est pas accessible expérimentalement.

II.1.1.2 Potentiel d'oxydo-réduction :

Le caractère oxydant ou réducteur d'une espèce dépend de la réaction chimique et des espèces qui interagissent entre elles. En effet, l'élément réducteur dans une réaction peut devenir l'oxydant d'une autre réaction. C'est pour cela que l'on construit une échelle de force oxydante (ou de force réductrice selon le sens donné à cette échelle) afin d'obtenir le potentiel d'oxydo-réduction se mesurant en volt.

En outre, le potentiel d'oxydo-réduction dépend du contexte chimique, notamment du pH, mais aussi du contexte physique puisque les effets de la lumière peuvent intervenir dans

la nature comme ce qui est le cas avec la photosynthèse chez les plantes ou la photographie avec l'Homme.

II.1.1.3 Potentiel standard d'oxydo-réduction :

Le potentiel standard $E^\circ(\text{Ox/Red})$ d'un couple oxydant/réducteur est une grandeur exprimée en Volts (V) qui permet de caractériser la force d'un oxydant ou d'un réducteur dans les conditions standard. Celui-ci est mesuré dans les conditions standards :

- Concentrations des espèces en solution à 1 mol.L^{-1}
- Pression des phases gazeuses à 1 bar.

Si ces conditions ne sont pas vérifiées, le potentiel redox du couple est noté $E(\text{ox/red})$.

II.1.1.4 Classement de la force des oxydants et des réducteurs :

Le potentiel redox $E^\circ(\text{Ox/Red})$ d'un couple permet de comparer la force des oxydants et la force des réducteurs : plus $E^\circ(\text{Ox/Red})$ est élevé, plus le pouvoir oxydant de l'espèce Ox est élevé et plus le pouvoir réducteur de l'espèce Red est faible.

L'oxydant le plus fort réagissant sur le réducteur le plus fort, on peut prévoir les réactions redox qui auront lieu. Exemples valeurs de potentiel standard d'oxydo-réduction :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}; E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}; E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}.$$

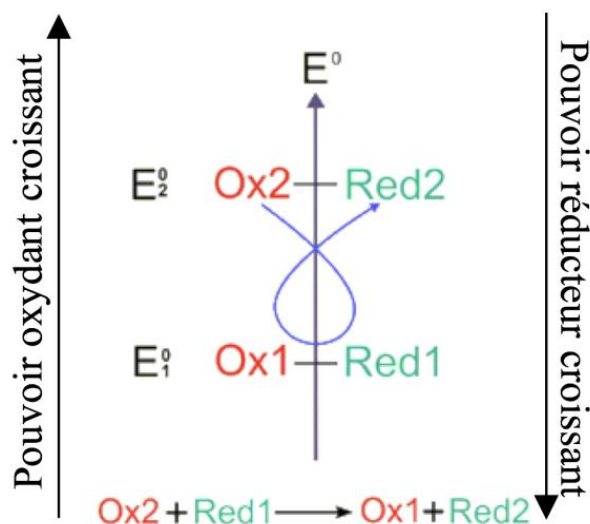


Figure (II.1) : Règle gamma du pouvoir oxydant ou réducteur des couples redox.

II.1.2 Evolution d'une réaction d'oxydoréduction :

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction au cours de laquelle deux espèces échangent un ou plusieurs électrons : le réducteur d'un couple oxydant/réducteur cède un ou plusieurs électrons à l'oxydant d'un autre couple oxydant/réducteur.

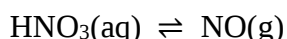
Exemple : Étude de la réaction d'oxydo-réduction de l'acide nitrique sur le cuivre :

Lorsque l'on dépose de l'acide nitrique sur du cuivre métallique Cu(s), le cuivre disparaît et la solution se colore en bleu. On montre également que l'acide nitrique se transforme en monoxyde d'azote NO (un gaz incolore).

Au cours de cette transformation, la couleur bleue met en évidence la formation d'ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$: Le cuivre a donc subi une oxydation (une perte d'électrons).

- Comment équilibrer la demi-équation électronique modélisant la réduction de l'acide nitrique $\text{HNO}_3(\text{aq})$ en $\text{NO}(\text{g})$?

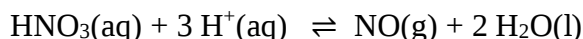
- Ajuster les éléments autres que H et O avec des coefficients stœchiométriques :



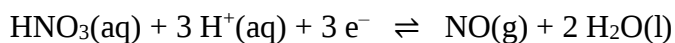
- Ajuster l'élément oxygène avec des molécules d'eau H_2O :



- Ajuster l'élément hydrogène avec des ions hydrogène H^+ :

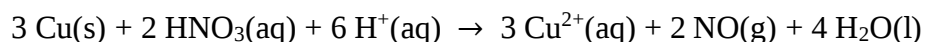
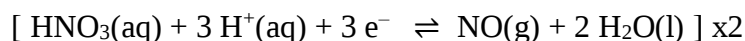
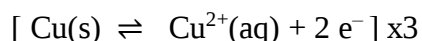


- Ajuster les charges avec des électrons :



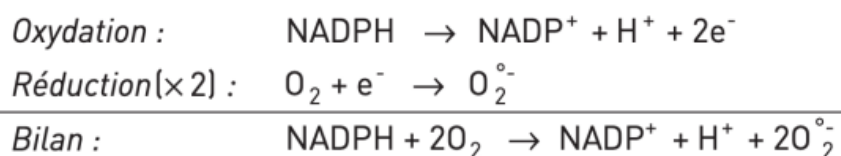
Cette demi-équation électronique met bien en évidence la réduction de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ (gain d'électrons).

- Pour établir l'équation de la réaction d'oxydo-réduction, les demi-équations sont combinées de sorte que le nombre d'électrons cédés et captés soit le même :



Exemples de réactions d'oxydoréduction dans notre vie**Exemple 1 :** Une centrale énergétique dans nos cellules

La NADPH-oxydase est une enzyme qui catalyse la réaction d'oxydation du NADPH en NADP^+ . NADP^+ transfère ensuite l'énergie acquise aux machines cellulaires de notre organisme. Au cours de cette transformation sont libérés deux électrons dont l'enzyme doit se débarrasser, ce qu'elle ne peut faire qu'en réduisant quelque chose. Or l'oxygène est une molécule facilement réductible et présente dans tous les organismes aérobiques. Ces deux électrons sont ainsi facilement piégés par deux molécules d'oxygène conduisant à la formation de deux ions superoxydes $\text{O}_2^{\circ-}$:

**Exemple 2 :** Oxydation des pommes broyées

Le broyage des pommes en usine est une étape agressive qui contribue à une déstructuration de leurs cellules : polyphénols, polyphénoloxydase et oxygène ambiant vont entrer en contact, conduisant à l'apparition de la couleur brune. D'un point de vue chimique, les enzymes vont oxyder les groupements o-diphénols en o-quinones, tandis que l'oxygène va être transformé en eau. C'est la présence des quinones qui donne à ce stade la coloration brune.

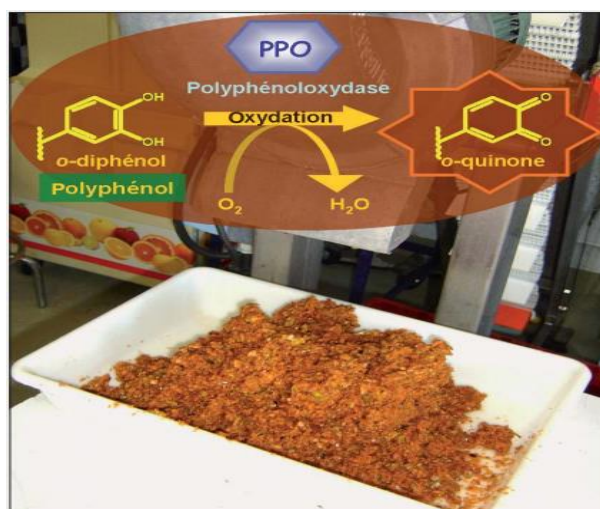


Figure (II.2) : Pommes broyées où l'enzyme polyphénoloxydase catalyse l'oxydation par l'oxygène des polyphénols en quinones, molécules de couleur brune.

II.1.3 Constante d'équilibre et potentiel redox :

Le potentiel redox d'un couple dépend de la température et des concentrations des espèces dissoutes intervenant dans l'équation d'oxydo-réduction. La relation de Nernst permet d'évaluer la valeur du potentiel redox, quelles que soient les conditions.

Si la demi-équation électronique d'un couple ox/red s'écrit :



Alors, la relation de NERNST s'écrit :

$$E_{(\text{Ox/Red})} = E_{(\text{Ox/Red})}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^{\alpha} \times [\text{B}]^{\beta}}{[\text{C}]^{\gamma} \times [\text{Red}]^{\delta}}$$

Où :

E° : est le potentiel redox standard (V),

R : la constante des gaz parfaits (8,31 S.I.),

F : la constante de Faraday (env. $9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T : la température (K).

Les termes relatifs à la forme oxydée sont toujours au numérateur et les concentrations sont en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Enfin, solide et solvant n'interviennent pas dans l'expression de Nernst.

Remarque : à 25 °C (298 K), À 25 °C, on peut donc écrire :

$$\frac{RT}{nF} \ln(x) = \frac{0.059}{n} \log(x)$$

À 25 °C, on peut donc écrire :

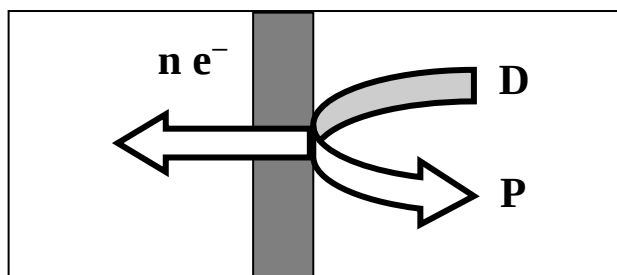
$$E_{(\text{Ox/Red})} = E_{(\text{Ox/Red})}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^{\alpha} \times [\text{B}]^{\beta}}{[\text{C}]^{\gamma} \times [\text{Red}]^{\delta}}$$

II.2 Famille des électrodes :

Une électrode est un conducteur électronique, ou ionique captant ou libérant des électrons. Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) ou dans les systèmes récepteurs de courant (comme l'électrolyse). Elle peut être constituée d'un métal (Au, Pt, Cu ...), un non-métal (carbone vitreux ...) ou un semi-conducteur (...).

Le conducteur électronique est soit :

Un réservoir d'e⁻ :

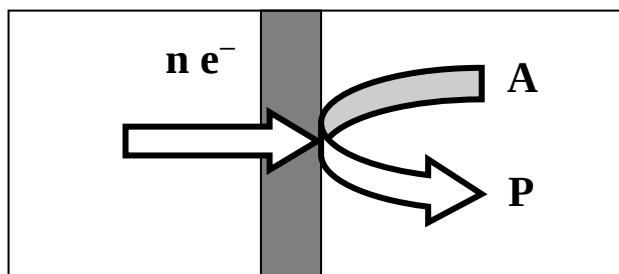


Oxydation : perte d'électrons

D : donneur d'électrons

P : Produit

Une source d'e⁻ :



Réduction : gain d'électrons

A : accepteur d'électrons

P : Produit

On peut classer les électrodes suivant les équilibres susceptibles d'être réalisés à leur surface :

II.2.1 Electrode à gaz :

Une électrode à gaz se compose d'un métal inerte (Ex : Pt) qui ne se réagit pas, plongé dans une solution d'ions (du même élément formant le gaz (G⁺ et G⁻)) dont on fait buller un gaz (G₂).

L'exemple classique est celui de l'électrode à hydrogène (Pt / H⁺ / H₂) dont le potentiel est exprimée par l'expression de Nernst :

$$E_{(H^+/H_2)} = E^\circ_{(H^+/H_2)} + 0.06 \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Avec : $E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0.00 \text{ V}$

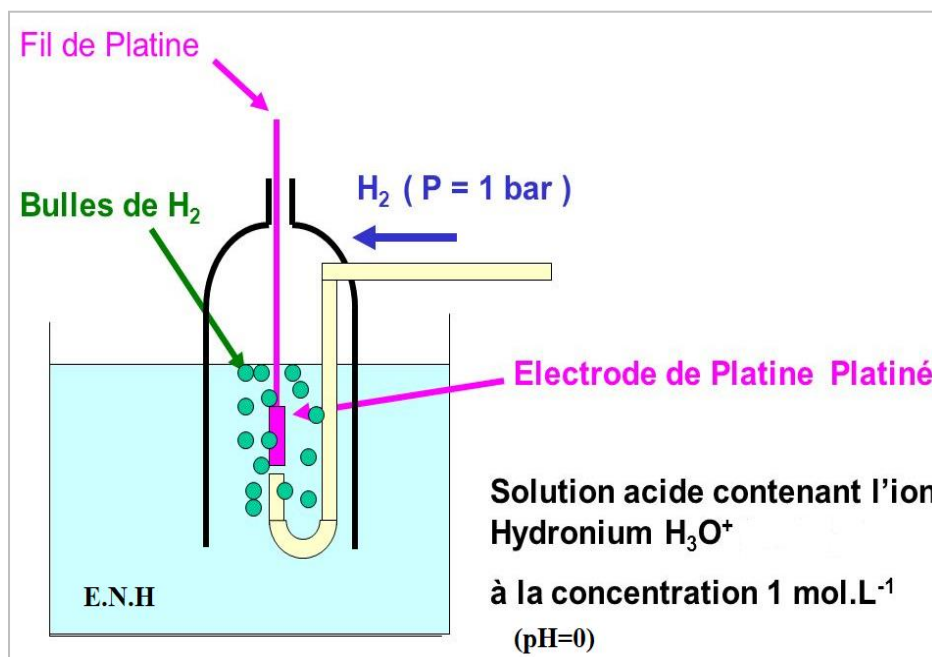


Figure (II.3) : Schéma de principe d'une électrode standard à hydrogène.

II.2.2 Electrodes de première espèce :

Elle est constituée d'un métal (M) plongeant dans la solution de l'un de ses sels (ions M^{n+}). La réaction mise en jeu est :

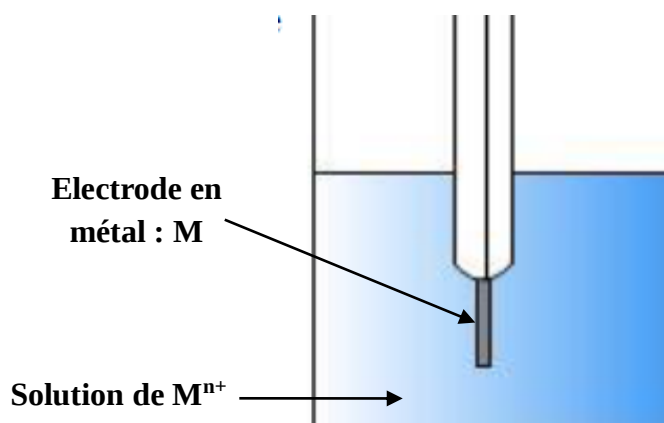


Figure (II.4) : Schéma de principe d'une électrode de première espèce.

Le potentiel générale de ce type d'électrode est exprimé par :

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)}^{\circ} + \frac{R T}{n F} \ln[M^{n+}]$$

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)}^{\circ} + \frac{2.303 R T}{n F} \log[M^{n+}]$$

Exemple: l'électrode de Zn dans une solution de ZnSO₄. Le potentiel est exprimé par :

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E_{(Zn^{2+}/Zn)}^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log[Zn^{2+}]$$

II.2.3 Electrodes de deuxième espèce :

C'est une électrode composée d'un métal, recouvert d'une couche de l'un de ses composés peu solubles (Sel, Oxyde ou Hydroxyde), immergé dans une solution contenant l'anion de la couche peu soluble. Dont le système électrochimique répond au schéma :



L'équilibre d'oxydoréduction mis en jeu est :

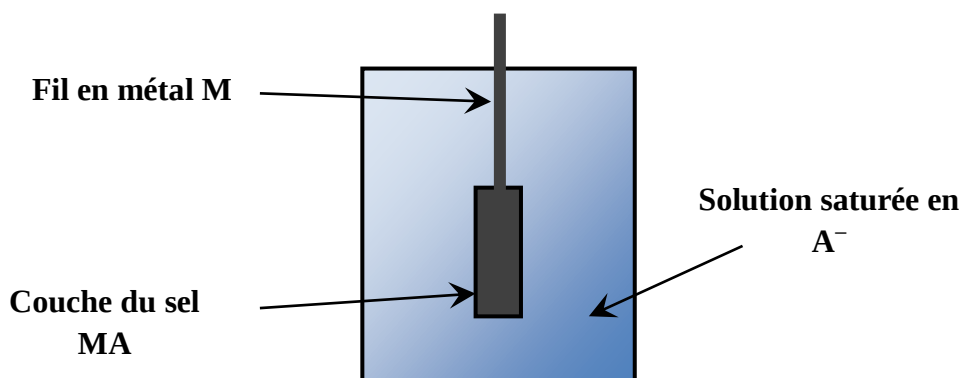
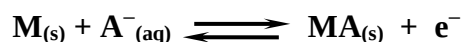


Figure (II.5) : Schéma de principe d'une électrode de deuxième espèce.

Trois électrodes de seconde espèce sont souvent utilisées comme électrode de référence :

➤ **Electrode au calomel saturée (ECS):** Hg / Hg₂Cl₂ / KCl_{saturé} (E° = 0.244 V à 25 °C).

➤ **Electrode d'argent** : $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}_{\text{saturé}}$ ($E^\circ = 0.197 \text{ V}$ à 25°C).

➤ **Electrode au sulfate mercurieux** : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_{4\text{saturé}}$ ($E^\circ = 0.656 \text{ V}$ à 25°C).

- **Electrode au calomel saturée** : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{saturé}}$:

L'électrode au calomel est l'électrode de référence la plus couramment utilisée. Le système électrochimique de l'électrode est constitué de :



L'équilibre d'oxydoréduction mis en jeu est :



Le potentiel de cette électrode est :

- $E^\circ = 0.244 \text{ V}$ à 25°C , dans KCl saturé.

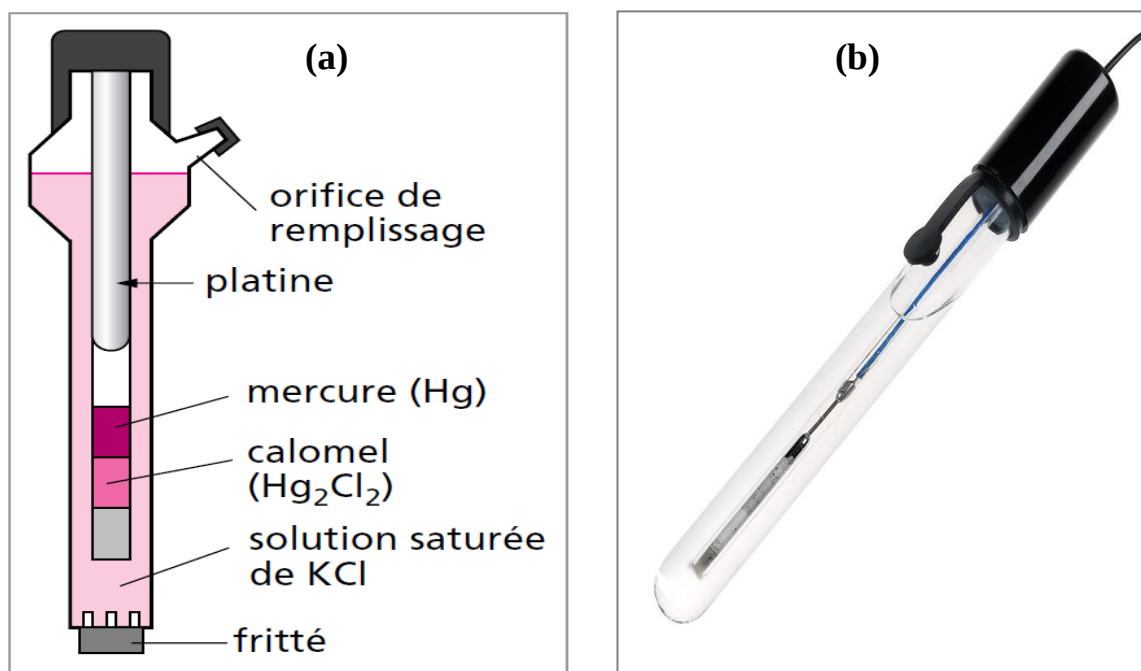


Figure (II.6) : (a) Schéma représentatif et (b) Photographie de l'électrode ECS.

II.2.4 Electrodes de troisième espèce :

C'est une électrode composée d'un métal inerte comme le platine, plongée dans un électrolyte constitué d'un couple Redox (Ox/Red). Ces électrodes sont souvent utilisées dans la réalisation des dosages redox.

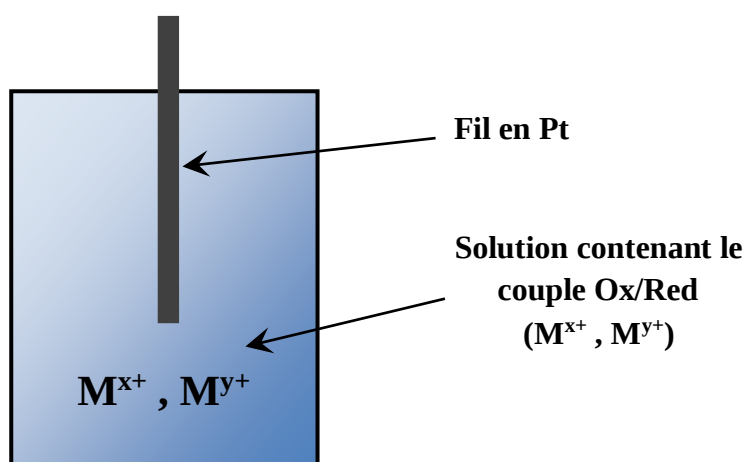
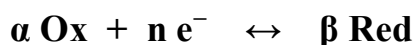


Figure (II.7) : Schéma de principe d'une électrode de troisième espèce.

Exemple :

Une électrode de troisième espèce : un fil de platine plongé dans une solution contenant un mélange de Fe^{3+}/Fe^{2+} ou de Ce^{4+}/Ce^{3+} .

Le potentiel de ce type d'électrode est calculé par la relation de Nernst selon l'équation suivante :



$$E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log\left(\frac{[Ox]^{\alpha}}{[Red]^{\beta}}\right)$$

II.3 Dosage redox et constantes thermodynamiques :

L'un des grands enjeux de la chimie est de détecter la présence d'une espèce chimique au sein d'un échantillon, et d'en déterminer la quantité de matière avec précision. En d'autres termes, il s'agit de réaliser le dosage d'une espèce chimique. Nous allons voir que dans le cas des systèmes redox, les méthodes de dosage peuvent être multiples et permettent d'avoir accès à diverses constantes thermodynamiques (potentiel standard, produit de solubilité, constante de complexation.....).

II.3.1 Dosage redox colorimétrique:

II.3.1.1 Définition :

Un dosage est une technique permettant de déterminer la concentration ou la quantité d'une espèce chimique dans une solution en se basant sur une transformation chimique utilisant un dispositif tel celui indiqué sur la figure ci-dessous. On appelle réactif titré, une espèce chimique dont on souhaite déterminer expérimentalement la quantité de matière. On appelle réactif titrant, une espèce chimique dont on connaît la quantité de matière et qui réagit avec le réactif titré.

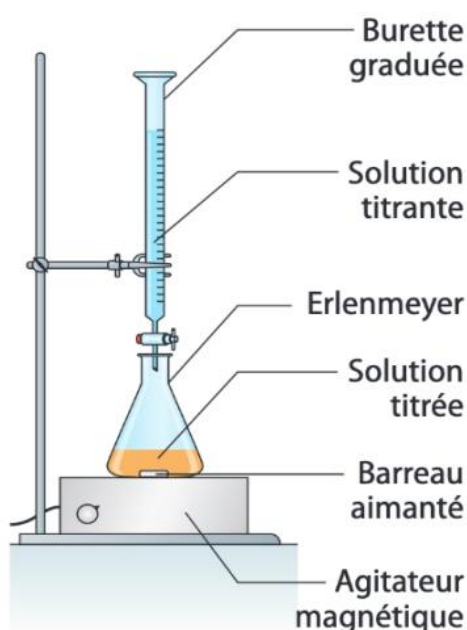
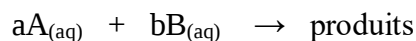


Figure (II.8) : Dispositif du titrage avec suivi colorimétrique.

II.3.1.2 Principe du titrage colorimétrique :

La solution à titrer est placée dans le bécher ou l'erlenmeyer et subit une agitation régulière grâce à un barreau aimanté mis en rotation par un agitateur magnétique. Cette agitation permet d'homogénéiser le mélange et de disperser rapidement la solution titrante dans la solution titrée au fur et à mesure qu'elle est ajoutée.

Ce titrage consiste également à réaliser une réaction d'oxydoréduction entre la solution qui contient l'espèce chimique A (ou titrée) et la solution qui contient l'espèce titrante B (dans la burette). L'équation support de la réaction du dosage est du type :



Cette réaction doit être rapide et totale.

Un changement de couleur de la solution contenue dans l'erenmeyer est observé, d'où le terme de titrage colorimétrique.

II.3.1.3 Évolution des quantités de matière des réactifs et des produits :

En considérant l'équation support : $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightarrow \text{produits}$, les quantités de matière des réactifs et des produits évoluent suivant le schéma ci-contre.

- Avant le changement de couleur, le réactif $B_{(aq)}$ réagit avec le réactif $A_{(aq)}$ dès qu'il est ajouté. Par conséquent $n_B = 0$, n_A diminue et n produits augmentent.
- Après le changement de couleur, il n'y a plus de réactif $A_{(aq)}$ donc plus de transformation chimique. Alors : $n_A = 0$, n_{produits} ne varie plus et n_B augmente si on continue d'ajouter la solution titrante.

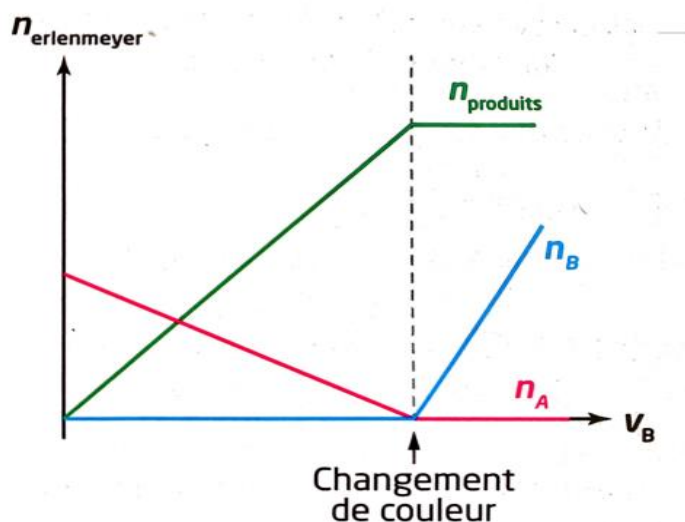


Figure (II.9) : Diagramme d'évolution des quantités de matières.

II.3.1.4 Exploitation des résultats d'un titrage :

a) Définition et repérage de l'équivalence

L'équivalence d'un titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Lors du titrage colorimétrique, on repère l'équivalence par un changement brusque de la couleur du milieu réactionnel.

Le volume de la solution titrante ajoutée à l'équivalence s'appelle volume à l'équivalence.

Exemple : L'équivalence du titrage du diiode par l'ion thiosulfate (figure ci-après) est repérée par le changement de couleur du milieu réactionnel qui passe du jaune à l'incolore.

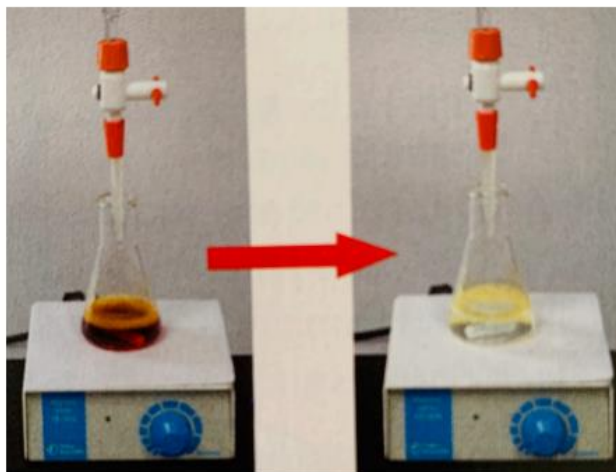
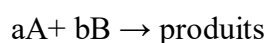


Figure (II.10) : Changement de couleur du milieu réactionnel à l'équivalence.

b) Relation entre les quantités de réactifs :

Considérons l'équation chimique ci-dessous comme le support de titrage du réactif titré (A) par le réactif titrant (B).

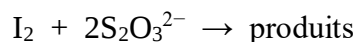


À l'équivalence, les quantités du réactif titré et du réactif titrant vérifient la relation suivante :

$$\frac{n_{A,\text{début}}}{a} = \frac{n_{B,\text{éq}}}{b} \quad \text{ou} \quad n_{A,\text{début}} = \frac{n_{B,\text{éq}} \times a}{b} \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{A,\text{début}} = \text{quantité du réactif A avant ajout du réactif B} \\ n_{B,\text{éq}} = \text{quantité du réactif B ajoutée à l'équivalence.} \\ a \text{ et } b = \text{coefficients stœchiométriques} \end{array} \right.$$

Exemple :

Le titrage d'un volume $V_{\text{échantillon}} = 10 \text{ mL}$ d'un échantillon de diiode contenu dans la Bétadine par l'ion thiosulfate à pour équation de réaction chimique support du titrage :



Un échantillon de volume $V(S_2O_3^{2-})_{\text{eq}} = 16,6 \text{ mL}$ de solution titrante de concentration C $S_2O_3^{2-} = 50,0 \text{ mL}$ est versée pour atteindre l'équivalence.

La coloration jaune de l'échantillon de Bétadine est due à la présence du diiode qu'elle contient.

Équation de la réaction		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}$			
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)			
initial	$x = 0$	$n_i(I_{2(aq)}) = C.V$	$n_i(S_2O_3^{2-}) = C'.V'$	0	0
Si $V' < V_{\text{eq}}$	x	$C.V - x$	$C'.V' - 2x$	$2x$	x
Si $V' = V_{\text{eq}}$	$x = x_{\text{eq}}$	$C.V - x_{\text{eq}} = 0$	$C'.V' - 2x_{\text{eq}} = 0$	$2x_{\text{eq}}$	x_{eq}

À l'équivalence, on a versé à la goutte près la quantité nécessaire pour consommer entièrement tout le diiode présent dans la Bétadine. La consommation totale du diiode conduit à la décoloration du milieu réactionnel qui devient incolore à l'équivalence. On peut donc écrire :

$$x_{\text{eq}} = n_i(I_{2(aq)}) = \frac{n_i(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$\text{d'où } n_i(I_{2(aq)}) = \frac{50,0 \cdot 10^{-3} \times 16,6 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,415 \text{ mmol.}$$

La connaissance de la quantité de matière du diiode permet de calculer la masse du diiode contenu dans la Bétadine et de la comparer avec la référence afin d'aborder les éventuelles sources d'erreurs pour expliquer l'écart.

II.3.2 Dosage redox potentiométrique :

La potentiométrie est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongeant dans la solution à doser par volumétrie et une électrode de référence ayant un potentiel fixe et connu (ce qui constitue une demi-pile électrochimique). Le potentiel de l'électrode de mesure (électrode de travail (ET)) est relié à la concentration des espèces ox/red en solution par la loi de Nernst.

Les réactions d'oxydoréduction utilisées dans les dosages potentiométriques doivent être totales, uniques et rapides. Suivant l'agent titrant utilisé, on classe les dosages potentiométriques par familles :

- les dosages manganimétriques utilisant l'ion MnO_4^- :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V/ENH}.$$

- les dosages chromimétriques avec l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V/ENH}.$$

- les dosages cérimétriques avec l'ion cérium IV (Ce^{4+}) :

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.7 \text{ V/ENH}.$$

- les dosages iodométriques avec le diiode (I_2) :

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.62 \text{ V/ENH}.$$

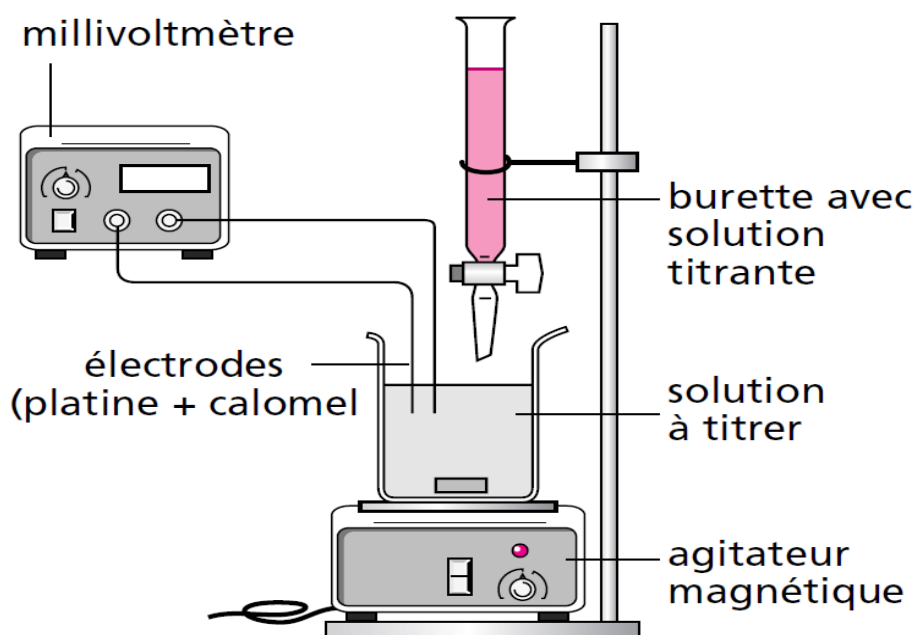


Figure (II.11) : Montage expérimentale utilisée dans les dosages potentiométriques.

II.3.2.1 Principe de la potentiométrie :

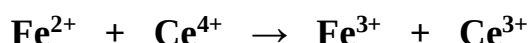
Au cours du dosage volumétrique d'une solution à titrer par une solution titrante, on suit l'évolution de la différence de potentiel entre une électrode de travail (ET), dont la valeur dépend des espèces présentes dans la solution, et une électrode de référence de potentiel constant.

L'évolution du potentiel de l'ET enregistre une brusque variation à l'équivalence permettant de déterminer avec une grande précision le volume correspondant. La différence de potentiel (d.d.p) mesurée U peut donc s'exprimer : $U = E_{ET} - E_{ER}$

II.3.2.2 Exemple de dosage potentiométrique :

Nous allons entamer un exemple classique, c'est un dosage cérimétrique d'une solution contenant des ions Fe^{2+} . La solution des ions Fe^{2+} (titré) est de titre inconnu soit titrée par une solution contenant des ions Ce^{4+} (titrant) de titre connu.

Les couples rédox mis en jeu sont Fe^{3+}/Fe^{2+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} , où la réaction du dosage est :



La constante d'équilibre de la réaction est égale à :

$$K = 10^{\frac{n}{0.06}(E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} - E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ})}$$

$$K = 10^{\left(\frac{1.7-0.77}{0.06}\right)} = 3.3 \times 10^{15}$$

On vérifie alors que la réaction est quasi-totale.

II.3.2.3 Avancement du dosage:

	Fe^{2+}	+	Ce^{4+}	$\rightarrow$	Fe^{3+}	+	Ce^{3+}
Avant le dosage :	$n_{Fe^{2+}}^{initial}$		0		0		0
Avant l'équival :	$n_{Fe^{2+}}^{initial} - n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$
À l'équival:	ε		ε		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$
Après l'équival :	ε		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté} - n_{Fe^{2+}}^{initial}$		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$

II.3.3.4 Evolution des différentes espèces au cours du dosage :

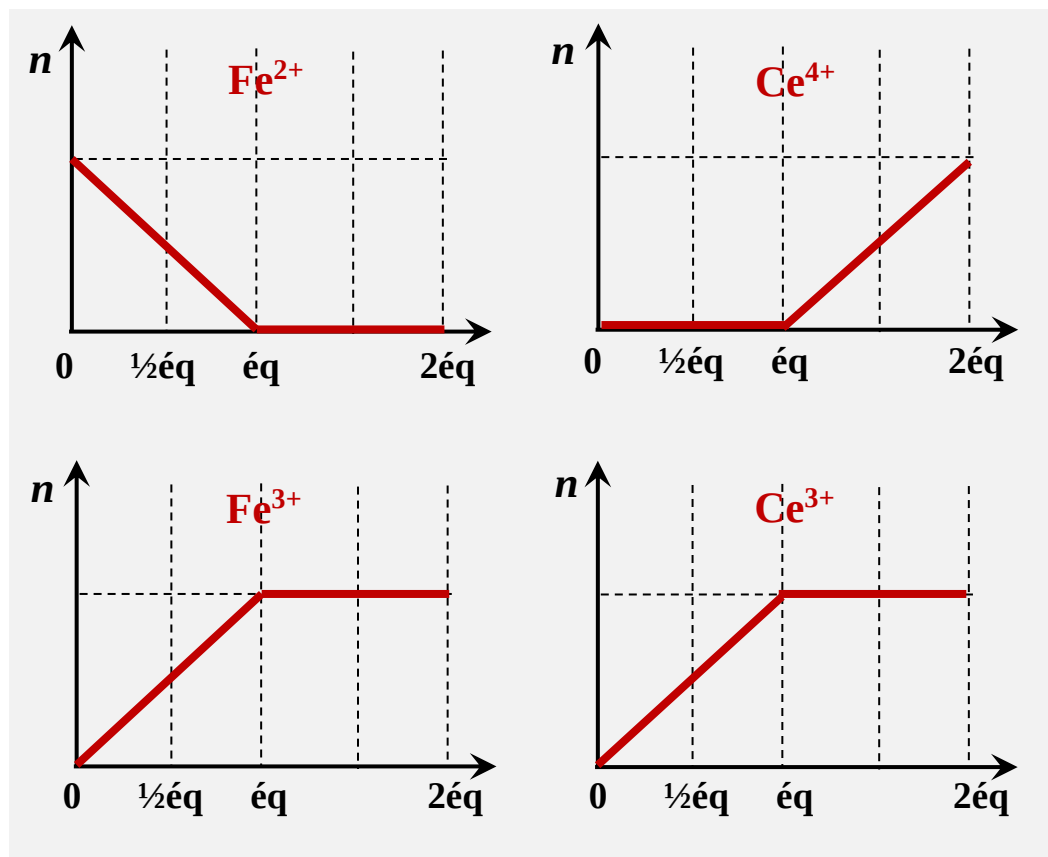


Figure (II.12) : Evolution des réactifs et des produits au cours du dosage.

II.3.2.5 Etapes du dosage :

• Avant le dosage:

La solution contenant le Fe^{2+} uniquement. Le potentiel est faible mais non calculable en théorie. Expérimentalement, comme il s'est formé une petite quantité d'ions Fe^{3+} par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau, on mesure une valeur de potentiel au début du dosage.

• Avant l'équivalence :

La réaction débute, et il reste des ions Fe^{2+} ; tous les ions Ce^{4+} introduits sont réduits. On a formé des ions Fe^{3+} et Ce^{3+} . C'est le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ majoritaire qui impose le potentiel à l'ET et s'écrit selon la loi de Nernst :

$$E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Avec : $[Fe^{2+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial} - n_{Ce^{4+}}^{ajouté}}{V_{total}}$

et $[Fe^{3+}] = \frac{n_{Ce^{4+}}^{ajouté}}{V_{total}}$

D'où :

$$E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{n_{Ce^{4+}}^{ajouté}}{n_{Fe^{2+}}^{initial} - n_{Ce^{4+}}^{ajouté}} \right)$$

A la demi-équivalence, on aura :

Où : $[Fe^{2+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial} - \frac{1}{2}n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}} = \frac{\frac{1}{2}n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}}$

et $[Fe^{3+}] = \frac{\frac{1}{2}n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}}$

Donc, le potentiel est égal à :

$$E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} = 0.77 \text{ V/ENH}$$

• À l'équivalence :

On a introduit autant d'ions Ce^{4+} qu'il y avait d'ions Fe^{2+} . Ces deux espèces sont consommées selon la réaction de dosage et deviennent ultra-minoritaires. Cependant, elles restent en quantités stoechiométriques et vérifient la relation :

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] = \varepsilon$$

Par ailleurs, les quantités d'ions Fe^{3+} et Ce^{3+} formés peuvent être calculées par :

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}} = \frac{n_{Ce^{2+}}^{éq}}{V_{total}}$$

L'expression du potentiel sera obtenue en combinant les lois de Nernst des deux couples rédox :

$$\begin{cases} E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ E = E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \end{cases}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} 2 E &= E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cdot \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right) \\ \Rightarrow E_{\text{éq}} &= \frac{1}{2} (E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ}) = \frac{1}{2} (0.77 + 1.7) \\ \Rightarrow E_{\text{éq}} &= 1.24 \text{ V/ENH} \end{aligned}$$

• Après l'équivalence :

Tous les ions Fe^{2+} sont oxydés et il y a un excès de Ce^{4+} en plus des ions Fe^{3+} et Ce^{3+} formés jusqu'à l'équivalence. Le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} permet de calculer le potentiel selon la relation:

$$E = E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Ce^{4+}]_{\text{excès}}}{[Ce^{3+}]}$$

$$\text{Avec : } [Ce^{4+}]_{\text{excès}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} - n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} - n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}}{V_{\text{total}}}$$

$$\text{et } [Ce^{3+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}}{V_{\text{total}}}$$

$$\text{D'où : } E = 1.7 + 0.06 \log \left(\frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} - n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}}{n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}} \right)$$

• Au double de l'équivalence :

Au double de l'équivalence, c'est-à-dire à : $n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} = 2 n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}$

$$[Ce^{4+}]_{excès} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{ajouté} - n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}} = \frac{2 n_{Ce^{4+}}^{éq} - n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}}$$

$$\text{et } [Ce^{3+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}}$$

$$E = 1.7 + 0.06 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]_{excès}}{[Ce^{3+}]} \right) = 1.7 V$$

Donc, le potentiel au double de l'équivalence est égal à :

$$E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} = 1.7 V/ENH.$$

La figure ci-contre représente l'évolution du potentiel en fonction de volume du titrant :

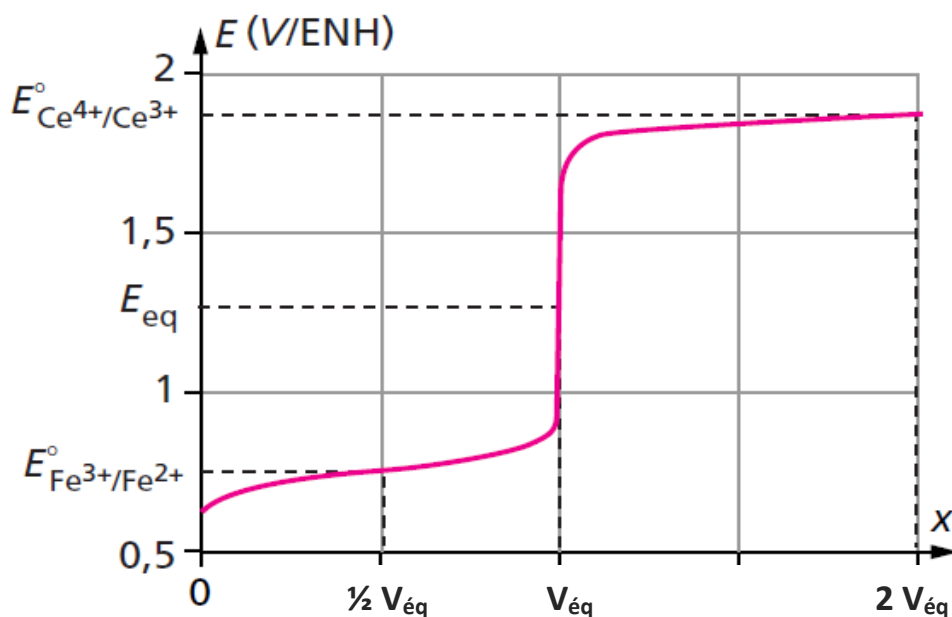


Figure (II.13) : Evolution du potentiel en fonction du volume de titrant au cours du dosage potentiométrique.

La courbe $E = f(V)$ est bilogarithmique du type de celui rencontré dans le titrage d'un acide fort par une base forte. En particulier, la courbe présente des points d'inflexion à la demi-équivalence et à l'équivalence. On observe le saut de potentiel caractéristique permettant de repérer l'équivalence.

II.4 Appareillage :

II.4.1 Electrodes :

Une électrode est un conducteur électronique, ou ionique (ex. : verre) captant ou libérant des électrons. Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles ou les accumulateurs électriques) et dans les électrolyses, dont le système est récepteur de courant.

II.4.2 Electrodes indicatrices ou spécifiques :

Une électrode indicatrice est une demi-cellule dont le potentiel varie de manière connue en fonction de l'activité de l'analyte. Parmi les électrodes indicatrices il y'a les électrodes métalliques et membranaires.

II.4.2.1 Électrodes indicatrices métalliques :

Il existe trois catégories d'électrodes métalliques : les électrodes de première espèce, électrode de deuxième espèce et les électrodes inertes (3ème espèce). Toutes ces trois types d'électrodes ont été cités en détail précédemment dans la partie II.2.

II.4.2.2 Electrodes indicatrices membranaires :

Les électrodes sélectives d'ions sont des électrodes qui répondent sélectivement à une seule espèce en solution. Elles possèdent une mince membrane qui a pour rôle de séparer l'échantillon analysé du contenu de l'électrode. A l'intérieur de l'électrode se trouve une solution d'activité constante et connue, du même que celui que l'on veut analyser. La membrane d'une électrode est la composante la plus importante d'une électrode indicatrice car sa composition détermine la sélectivité de l'électrode.

a) Electrode à membrane de verre : (indicatrice de pH)

- Le système utilisé est constitué d'une électrode indicatrice de verre et d'une électrode de référence au calomel saturé, plongeant toutes deux dans une solution de pH inconnu.
- L'électrode de verre comporte une référence interne, ce qui fait que les systèmes est en fait composé de deux références.
- ECS : référence 1 (référence externe)

- AgCl/Ag : référence 2 (référence interne dans l'électrode de verre).

Dans ce système, on constate que le potentiel se développe seulement à travers la membrane et que seul le potentiel de membrane E_m dépend de la différence de potentiel entre E_1 et E_2 : $E_m = E_1 - E_2$.

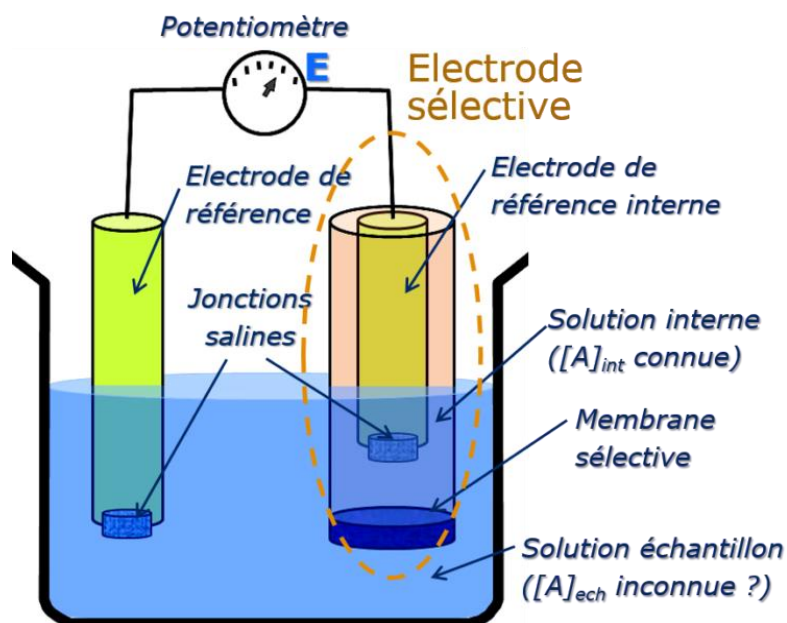
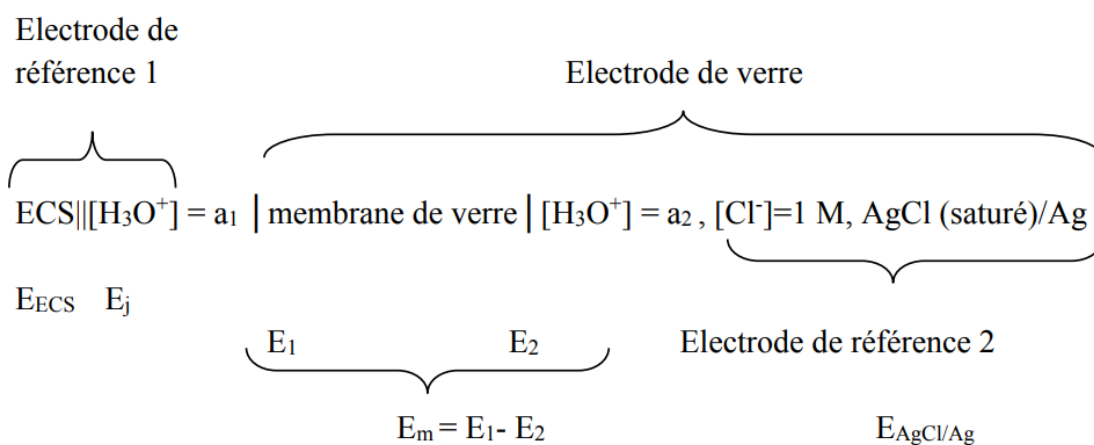


Figure (II.14) : Schéma d'une Électrodes à membrane sélective.



La membrane de verre est fabriquée à partir de verre corning 015 contenant 22% de Na_2O , 6% CaO et 72% SiO_2 , ce type de composition donne des valeurs reproductibles pour des $pH < 9$.

b) Les électrodes à membrane liquide :

Dans ce type d'électrode, le potentiel se développe à travers l'interface entre la solution contenant l'analyte et un échangeur d'ion liquide qui forme des liaisons sélectives avec l'ion analyte.

Exemple : Une électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion calcium.

- Elle est constituée : d'une membrane conductrice qui forme des liaisons sélectives avec les ions calcium.
- D'une solution interne dont la concentration en chlorure de Ca est fixée,
- D'une électrode d'argent recouverte de chlorure qui sert d'électrode de référence interne.
- On peut ajouter que le principe de fonctionnement de ce type d'électrode est similaire à celui décrit pour l'électrode de verre.

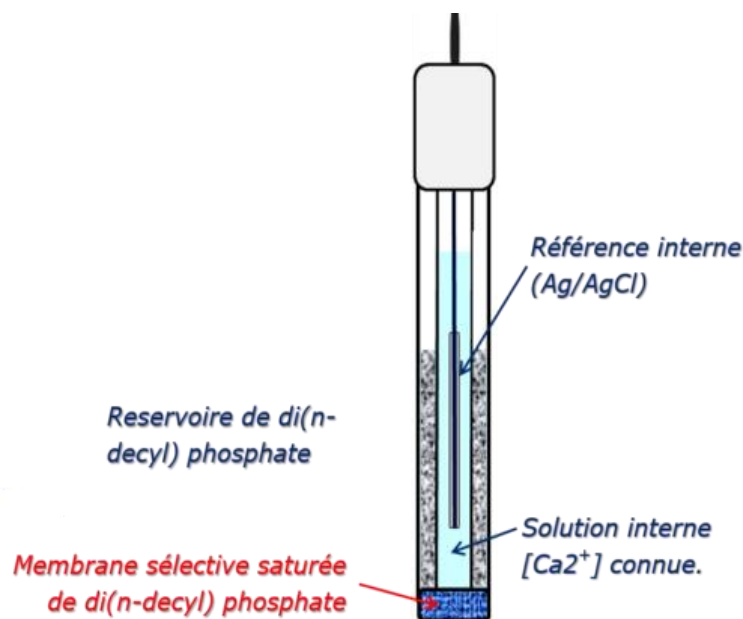


Figure (II.15) : Schéma d'une électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion calcium.

c) Électrode à membrane cristalline :

Elles peuvent être constituées de trois manières :

- Soit à partir d'un monocristal ou d'une association par pression et/ou frittage de petits cristaux de même nature (membrane de LaF_3 ou Ag_2S).

- Soit à partir d'une association par pression et/ou frittage de petits cristaux de nature différente (membrane de $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ ou $\text{CdS} + \text{Ag}_2\text{S}$).

L'exemple le plus connu de ces membranes est celui du trifluorure de lanthane (LaF_3) dopé avec un sel d'eupratrium (EuF_2) ce qui permet aux atomes de fluor (F^-) de se déplacer dans le réseau cristallin. Ce matériau, à l'état de monocristal, est utilisé comme membrane pour l'électrode fluorure.

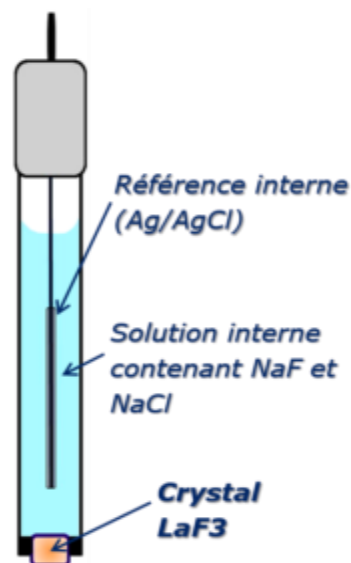


Figure (II.16) : Électrode à membrane cristalline.

Électrode très sélective, mais elle présente une interférence avec OH^- . D'autres électrodes à membranes cristallines solides sont fabriquées à base de sels d'argents, (essentiellement Ag_2S).

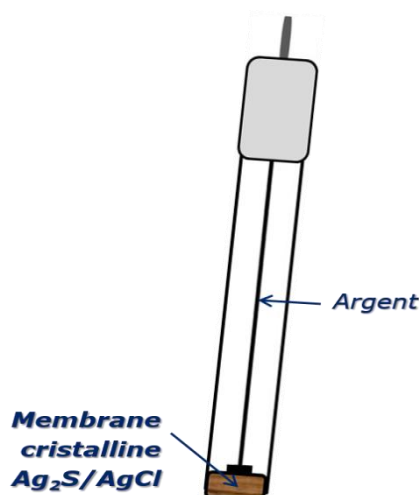


Figure (II.17) : Électrode 'tout solide' de Cl^- .

d) Électrodes à membrane enzymatique :

Une enzyme est fixée (immobilisée) à la surface de l'électrode en contact avec la solution échantillon. La réaction de l'enzyme avec une biomolécule précise (son substrat) produit un composé gazeux qui peut traverser la membrane sélective (qui lui est perméable), réagir avec la solution interne. L'un des produits de cette réaction est détecté par l'électrode sélective interne.

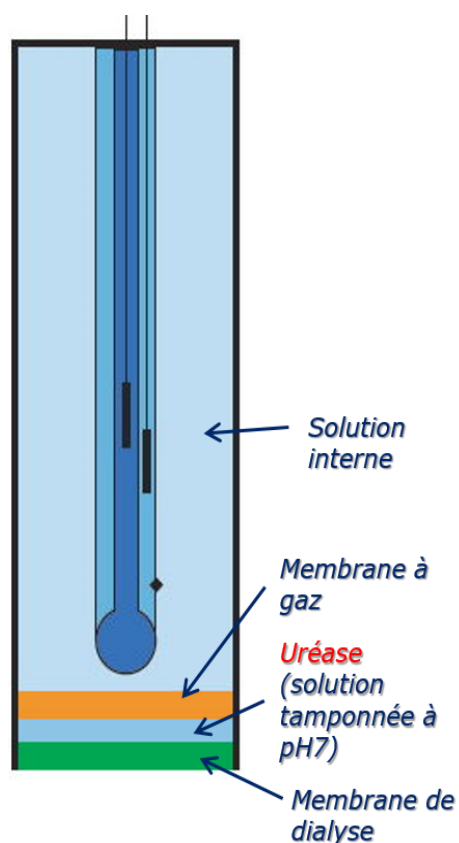


Figure (II.18) : Exemple d'une électrode à membrane enzymatique (Électrode à urée).

D'autres variantes de ces électrodes, appelées aussi Bio-senseurs ont été développés à base d'antibiotiques, récepteurs d'hormones ou particules d'origine bactérienne.

II.5 Les différentes configurations de mesure :

II.5.1 Mesure à potentiel contrôlé fixe ou variable :

La mesure à potentiel contrôlé consiste en le suivi de l'intensité (ou la densité de courant) circulant dans l'électrode étudiée appelée électrode de travail ou électrode indicatrice, en fonction du potentiel E qui lui est appliqué (fixe ou variable). Celui-ci est mesuré par rapport à une électrode de référence ($E = \Delta V = E_{tr} - E_{ref}$).

Le montage le plus simple consiste à utiliser une cellule constituée par deux électrodes reliées à un générateur *via* un micro-ampèremètre. De plus, un millivoltmètre électronique est branché entre les deux électrodes (figure ci-dessous).

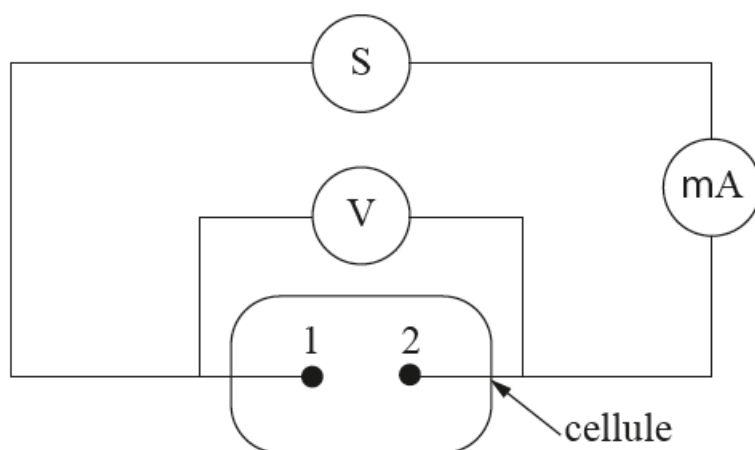


Figure (II.19) : Montage à deux électrodes (électrodes 1 et 2) utilisé dans la détermination des courbes intensité-potentiel :

Une des électrodes est celle de travail. L'autre est celle de référence. Cette dernière possède un potentiel absolu constant et reproductible (bien qu'inconnu). C'est une électrode impolarisable. Dans ces conditions, les variations de potentiel imposées par la source de courant doivent se répercuter entièrement sur l'électrode de travail pourvu qu'elle soit polarisable.

Le deuxième montage fait intervenir trois électrodes dans le but d'obvier la polarisation possible de l'électrode de référence et la chute ohmique. Au lieu de mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes 1 et 2 du circuit d'électrolyse précédent, on détermine la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice 1 et une troisième

électrode, l'électrode 3, qui est une électrode de référence. L'électrode 3 ne se situe pas dans le circuit principal où sont les électrodes 1 et 2. Il existe donc un deuxième circuit où figurent les électrodes 1 et 3 et le voltmètre. L'électrode de référence n'est donc, à cause de cela, soumise qu'à une intensité très faible.

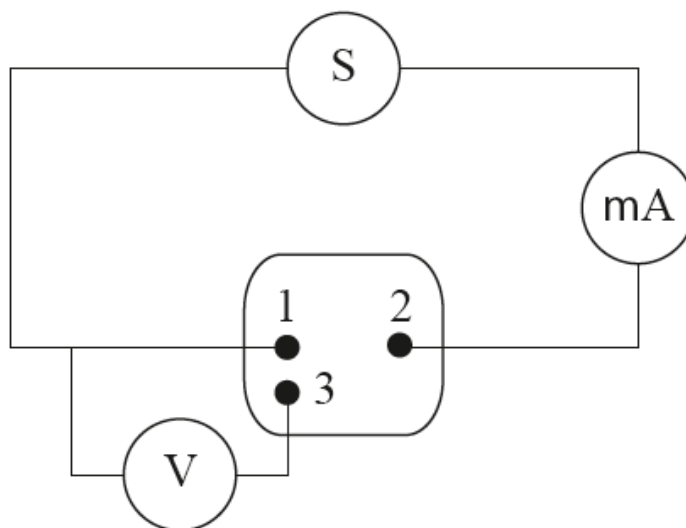


Figure (II.20) : Montage à trois électrodes.

II.5.2 Mesure à courant imposé :

Dans ce cas la on soumet alors l'électrode de travail à une intensité contrôlée et on enregistre son potentiel en fonction du temps. L'intensité contrôlée peut être, le cas échéant, constante. Dans ce cas, le potentiel est enregistré en fonction du temps. Un exemple de ce type de mesure est fourni par la chronopotentiométrie.

Signalons d'ores et déjà que les méthodes voltammétriques invoquent les transferts de solutés à analyser par diffusion et/ou par convection. Pour que le courant circule, la matière doit être transférée du cœur de la solution à l'électrode de travail.

Nous savons que si le processus de transport est uniquement commandé par la diffusion, le courant est une fonction relativement simple des concentrations (activités) des espèces électroactives.

II.6 Techniques électrochimiques d'analyse :

II.6.1 La Polarographie :

La polarographie est une méthode voltampérométrique utilisant une micro-électrode à goutte tombante de mercure (EGTM). Cette méthode électrochimique permet d'analyser un très grand nombre d'espèces chimiques. Elle est essentiellement utilisée dans l'analyse des cations métalliques en solution aqueuse.

Cette méthode indicatrice en régime stationnaire (sans agitation) utilise les courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation) tracées en utilisant une électrode EGTM.

II.6.1.1 Electrode à goutte tombante de mercure (EGTM) :

L'électrode EGTM utilisée en polarographie est constituée principalement d'un réservoir de mercure surplombant un capillaire.

Pendant l'analyse, le mercure tombe goutte à goutte à un rythme contrôlé. Cette électrode permet d'appliquer des potentiels très négatifs avant d'observer la réduction des protons contrairement aux électrodes solides.

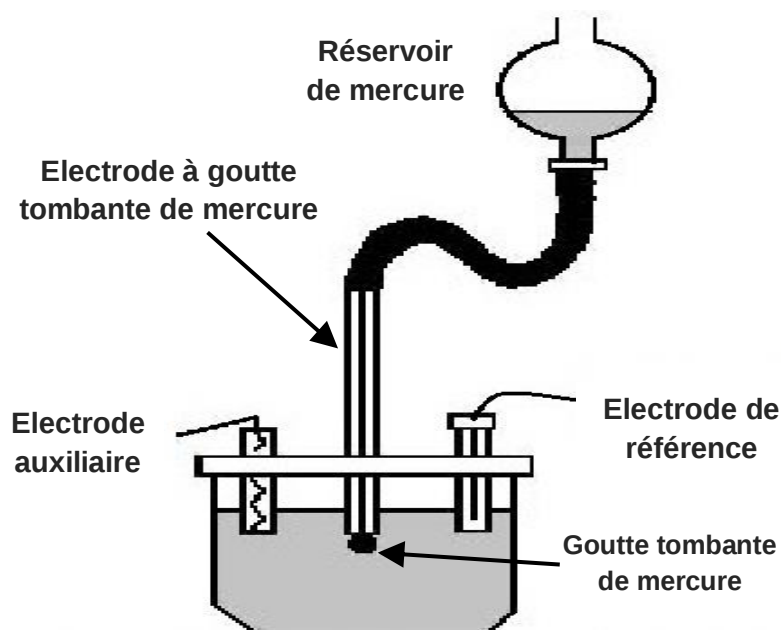


Figure (II.21) : Principe de fonctionnement d'une électrode à goutte tombante de mercure (EGTM).

Sa limitation principale vient du fait que l'oxydation du mercure limite rapidement l'utilisation de tensions positives ($E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.8\text{V}$). Cependant, on peut facilement exploiter une échelle de potentiel allant de +0.4 V à -2.0 V par rapport à E.C.S.

II.6.1.2 Avantages de l'utilisation d'électrode EGTM :

- ✓ Le mercure est un bon conducteur métallique liquide à température ordinaire.
- ✓ Le renouvellement des fines gouttes de mercure au bout de la fin du capillaire permet d'obtenir une microélectrode très reproductible. De plus, à chaque goutte de mercure correspond constamment une nouvelle électrode, ne gardant pas mémoire du phénomène électrochimique qui a affecté les gouttes précédentes.
- ✓ Le mercure peut former des amalgames avec de nombreux métaux.
- ✓ Le mercure reste inaltéré (stable) en milieu acide et basique,
- ✓ Il est possible de relever une courbe intensité-potentiel d'espèces difficilement réductibles,

Enfin, ce type d'électrode est instantanément polarisable avec des courants très faibles. Seule une petite partie de la substance électroactive subit la réaction électrochimique. La concentration reste donc inchangée. Ainsi, l'électrolyse peut être répétée un grand nombre de fois avec une même solution.

II.6.1.3 Appareillage de la polarographie :

L'appareillage de mesure en polarographie est classiquement constitué de :

- Cellule à trois électrodes (avec électrode de travail EGTM) ;
- Un potentiostat imposant régulièrement le potentiel ;
- Micro-ordinateur présentant les résultats finals ;

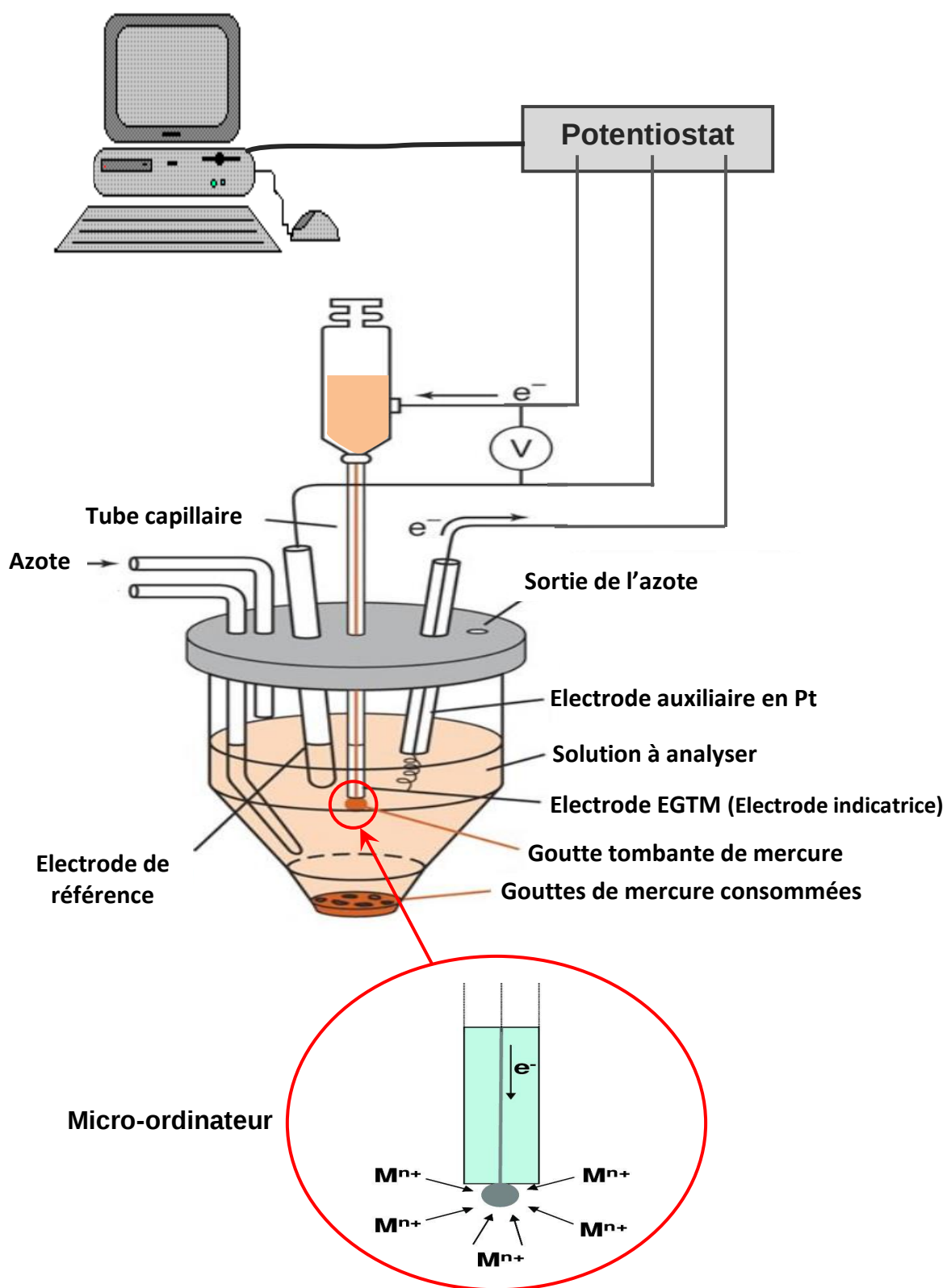


Figure (II.22) : Montage expérimental de la polarographie.

II.6.1.4 Principe de la polarographie classique :

Dans une cellule de micro-électrolyse à trois électrodes dont l'électrode de travail, est une électrode EGTM, un potentiel croissant ou décroissant est appliqué au niveau de la goutte de mercure. Cette variation permet l'observation de l'intensité d'un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des espèces électroactifs présents dans la solution en fonction de ce potentiel appliqué.

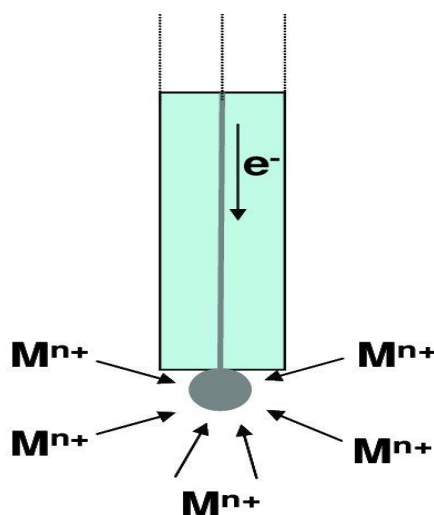


Figure (II.23) : Schéma de principe de travail d'une électrode EGTM.

Le transport des espèces sur la goutte de mercure est dû au phénomène de diffusion. Au cours de l'analyse, le courant augmente rapidement lorsque le potentiel arrive à une valeur seuil capable de réduire ou oxyder la substance.

La courbe (vague) polarographique $i = f(E)$ obtenue se présente sous une forme sigmoïdale.

II.6.1.5 Courbe polarographique (polarogramme) :

En faisant varier linéairement le potentiel à l'EGTM à faible vitesse de balayage des potentiels ($1 < v < 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), le polarogramme enregistré présente des oscillations causées par la croissance et la chute de la goutte à intervalle de temps régulier (τ).

L'exemple de polarogramme ci-dessous correspondant à la réduction de l'acide pyruvique. La hauteur de la vague correspond au courant limite de diffusion (i_{lim}) :

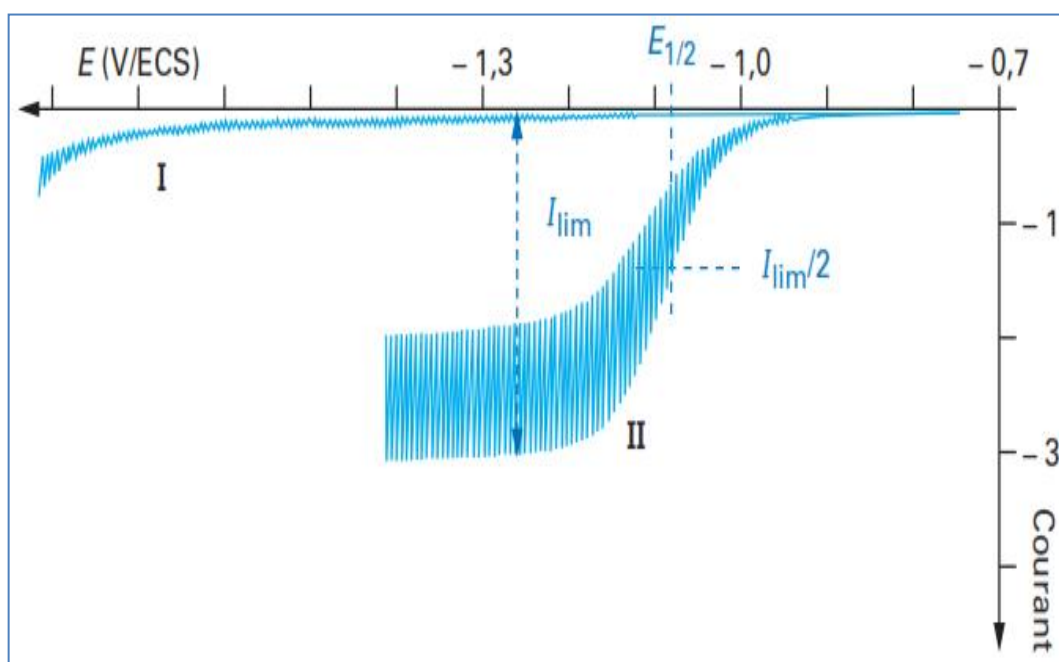


Figure (II.24) : La courbe II : Polarogramme de l'acide pyruvique; la courbe I : représente le courant résiduel en absence d'acide pyruvique.

Les courants de diffusion provenant de plusieurs espèces électroactives sont additionnels comme le montre la figure suivante dans le cas de l'analyse d'un mélange plomb-cadmium-zinc avec trois vagues de réduction successives.

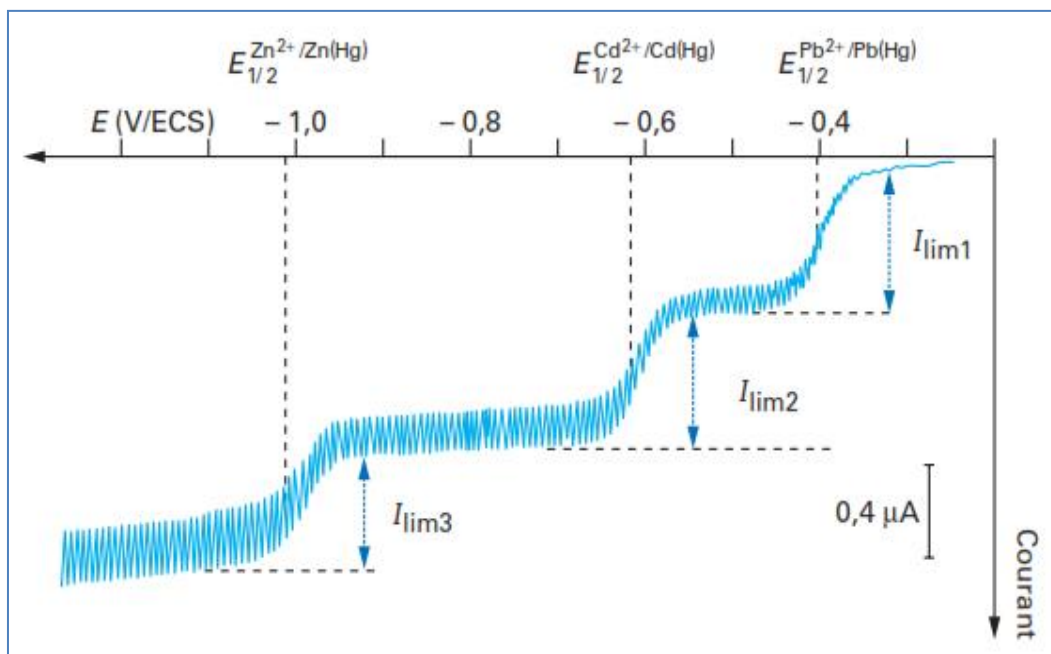


Figure (II.25) : Polarogramme de mélange Pb-Cd-Zn ($[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Zn^{2+}] = 6 \cdot 10^{-5} M$) dans KCl 1M.

La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration et le potentiel de demi-vague est représentatif du composé électrolysé c'est-à-dire le potentiel auquel le courant atteint la moitié de sa valeur limite.

La relation d'Ilkovic permet de déterminer l'intensité du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation de l'espèce électroactive :

$$i_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

i_d : Courant de diffusion durant la vie de la goutte (μA)

605 : Constante tenant compte de la valeur de π , de la constante de Faraday et de la densité du mercure

n : Nombre d'électrons échangés

D : Coefficient de diffusion de l'espèce à analyser (cm^2/sec)

C : Concentration de l'espèce à analyser (mmol/L)

m : Masse de mercure s'écoulant à travers le capillaire (mg/sec)

t : Temps de vie d'une goutte de mercure (s)

II.6.1.6 Polarographie à courant direct échantillonné (PCDE) :

Afin d'éliminer les oscillations de courant dues à la croissance de la goutte de mercure et sa chute, le courant peut être enregistré uniquement à la fin de la vie de la goutte pendant un temps faible (t_m) de 1 à 100 ms (figure III.9).

Dans ce cas, la chute de la goutte est provoquée artificiellement avec un système de frappe du capillaire. Cette chute artificielle permet d'avoir une parfaite coïncidence entre l'échantillonnage du courant et la chute de la goutte.

Le courant est alors échantillonné à la fin de la vie de la goutte. La surface de l'EGTM est considérée pratiquement constante.

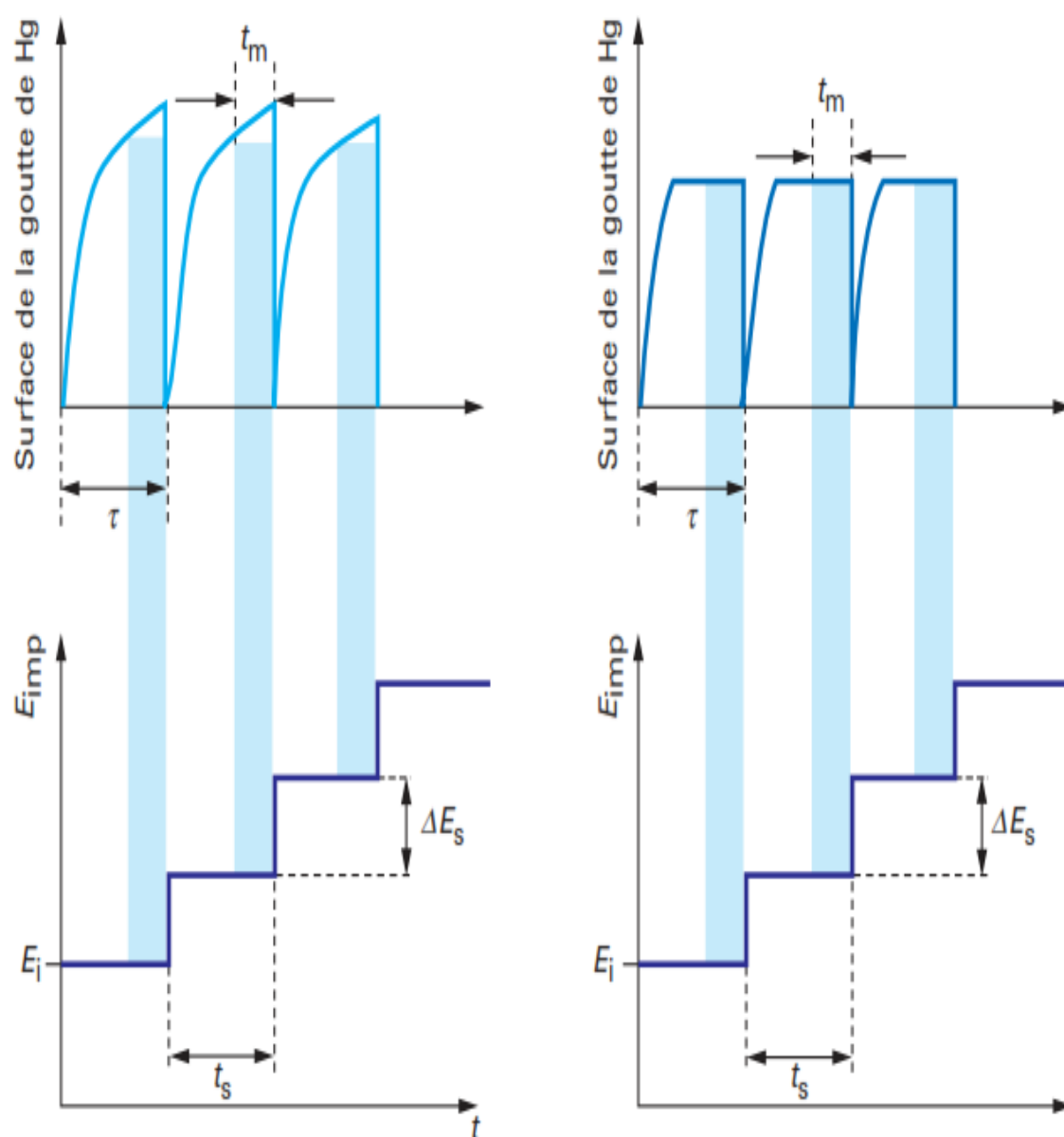


Figure (II.26) : Représentation de la relation potentiel appliqué/surface de la goutte de mercure en fonction du temps.

Cette technique consiste également à remplacer la variation linéaire de potentiel par une rampe incrémentée de potentiel (ΔE_s) imposés tous les temps (t_s) qui coïncident avec le temps de goutte (figure précédente).

La figure (III.10) montre une représentation schématique de l'évolution du courant produit avec l'état de la goutte de mercure en fonction du temps.

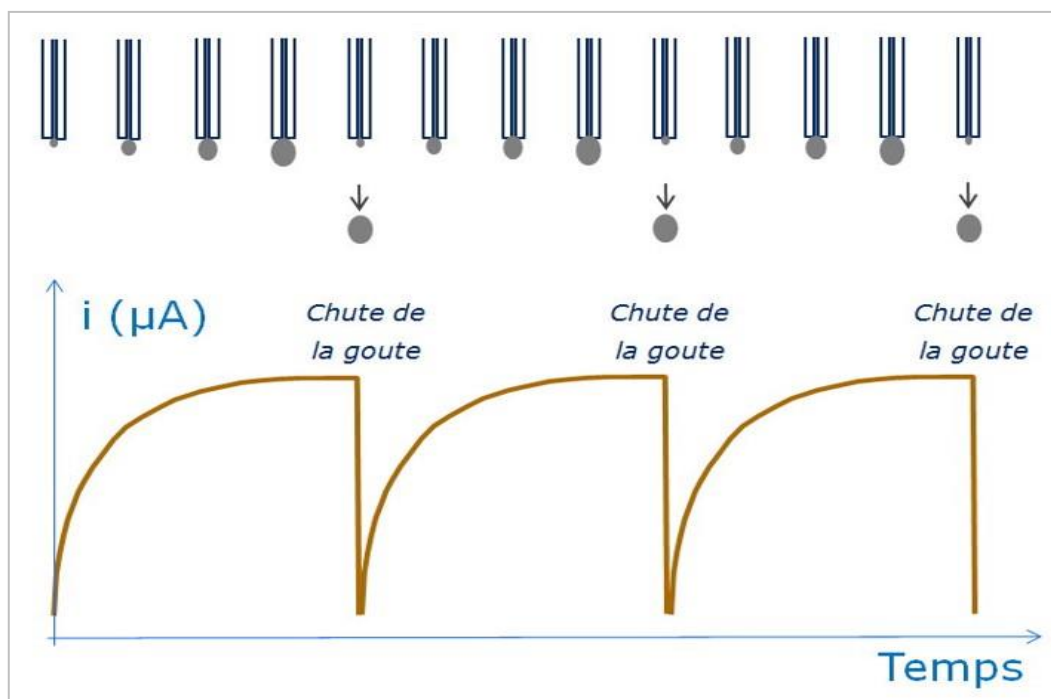


Figure (II.27) : Représentation schématic de l'évolution du courant avec l'état de la goutte de mercure en fonction du temps.

Le polarogramme obtenu se présente sous la forme de courbes sigmoïdes qui ne présentent plus d'oscillations (figure ci-dessous) et dont les caractéristiques sont les mêmes que celles décrites précédemment en polarographie classique (pour I_{lim} et $E_{1/2}$).

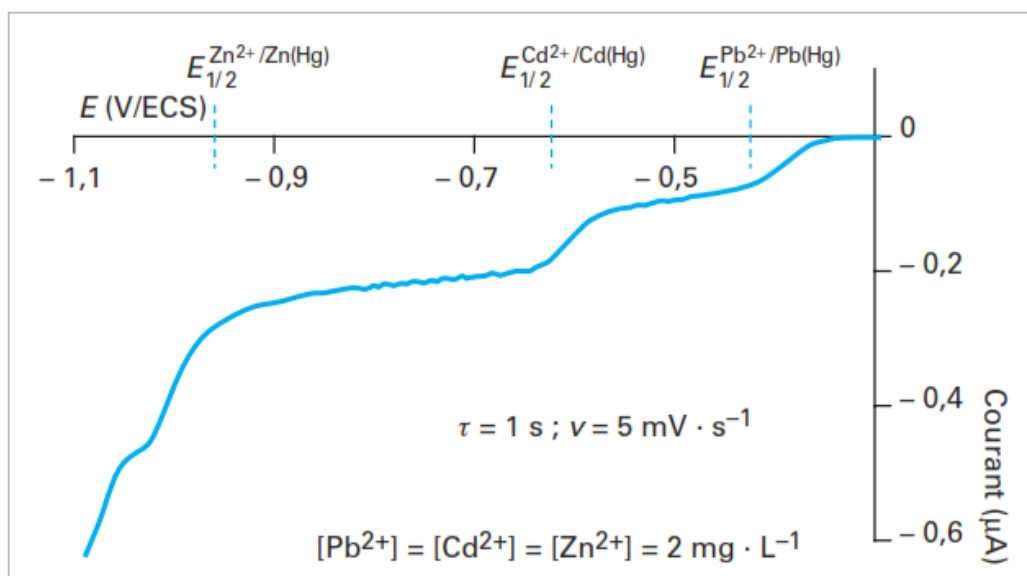


Figure (II.28) : Exemple de polarogramme obtenu à une PCDE pour un mélange Pb-Cd-Zn dans HCl 0.1 M

II.6.2 La coulométrie :

La coulométrie a été nommée d'après *Charles-Augustin Coulomb* (1736-1806). Cette technique est une méthode d'analyse quantitative. Elle est fondée sur la mesure de la quantité d'électricité nécessaire pour réaliser totalement une réaction électrochimique ou pour préparer un réactif titrant.

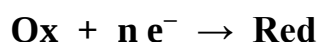
Lors d'un dosage coulométrique, la composition de la solution est modifiée par une électrolyse complète.

Il existe deux catégories de techniques coulométriques :

- **La coulométrie à potentiel constant** : consiste à maintenir le potentiel électrique constant durant la réaction en utilisant un potentiostat ;
- **La coulométrie à courant constant** : consiste à maintenir l'intensité du courant constante en utilisant un ampérostat.

Le processus d'électrolyse permet d'oxyder ou réduire directement ou indirectement la totalité de la substance à doser. En fait, la quantité d'électricité mise en jeu lors de l'électrolyse est une fonction de la quantité de cette substance.

Selon la loi de Faraday, la relation qui lie la quantité de matière transformée à la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique :



Est la suivante :

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

Où m : est la masse d'un élément de masse atomique M , transformé par la quantité d'électricité Q (exprimée en A.s ou en coulombs C), au cours d'une réaction électrochimique mettant en jeu n électrons.

La quantité d'électricité Q peut être calculée en utilisant la formule :

$$I(A) = \frac{Q(C)}{t(s)}$$

$$\Rightarrow Q(C) = I(A) \cdot t(s)$$

II.6.2.1 Appareillage de la coulométrie :

Le contrôle du potentiel ou du courant appliqué en coulométrie, ainsi que leurs variations se fait par l'utilisation d'un montage électrochimique à trois électrodes.

Le choix du matériau de l'ET ainsi que celui du potentiel ou du courant à appliquer se font selon le couple électrochimique à étudier ainsi que du milieu d'étude.

II.6.2.2 La coulométrie à intensité imposée, (où courant constant) :

Une intensité de courant constante est imposée tout en mesurant l'évolution du potentiel au cours du temps. Lorsque la totalité des espèces à doser a réagi, il se produit un saut de potentiel comme le montre la figure suivante :

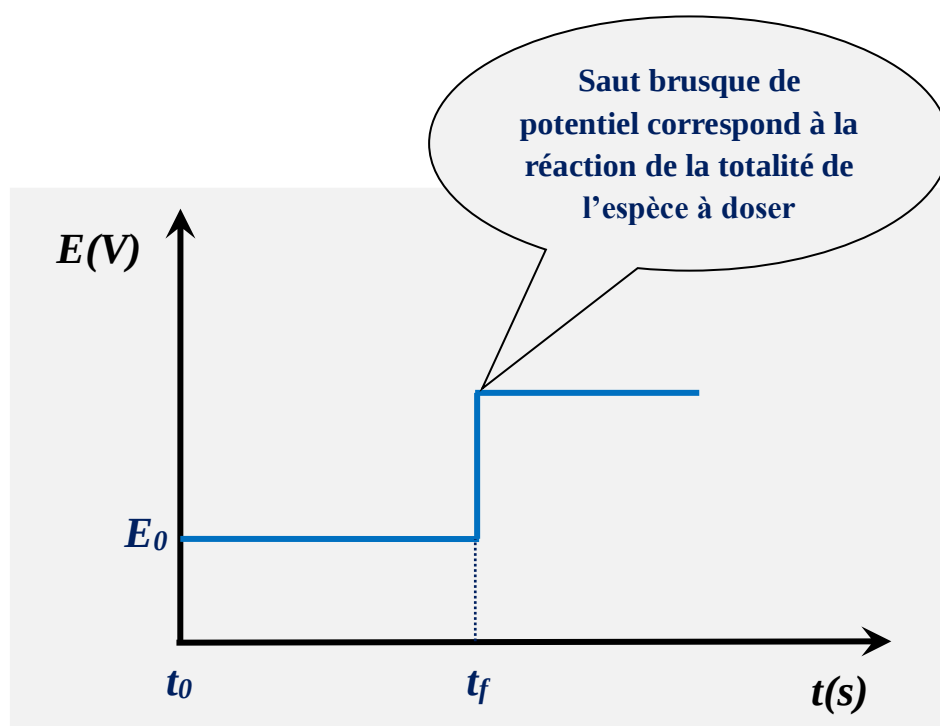


Figure (II.29) : Variation du potentiel au cours du temps à intensité de courant constante.

Dès lors, l'électrolyse doit être arrêtée et la quantité d'électricité mise en jeu est très proche du produit de l'intensité imposée par le temps de l'électrolyse. Il est cependant difficile de déterminer avec précision l'instant où la totalité de l'espèce à doser a réagi.

II.6.2.3 Coulométrie à potentiel imposé, (où potentiel constant) :

Où le potentiel de l'électrode de travail est imposé et mis constant, tout en mesurant l'intensité qui parcourt le montage au cours de la transformation électrochimique de l'espèce à doser.

On peut avoir alors la courbe intensité de courant (i) en fonction du temps (t) d'électrolyse qu'est sous forme d'une exponentielle décroissante selon :

$$i = i_0 e^{-\kappa t}$$

i_0 : l'intensité de courant initiale.

κ : un coefficient numérique.

La quantité d'électricité est déterminée en intégrant l'intensité enregistrée au cours du temps.

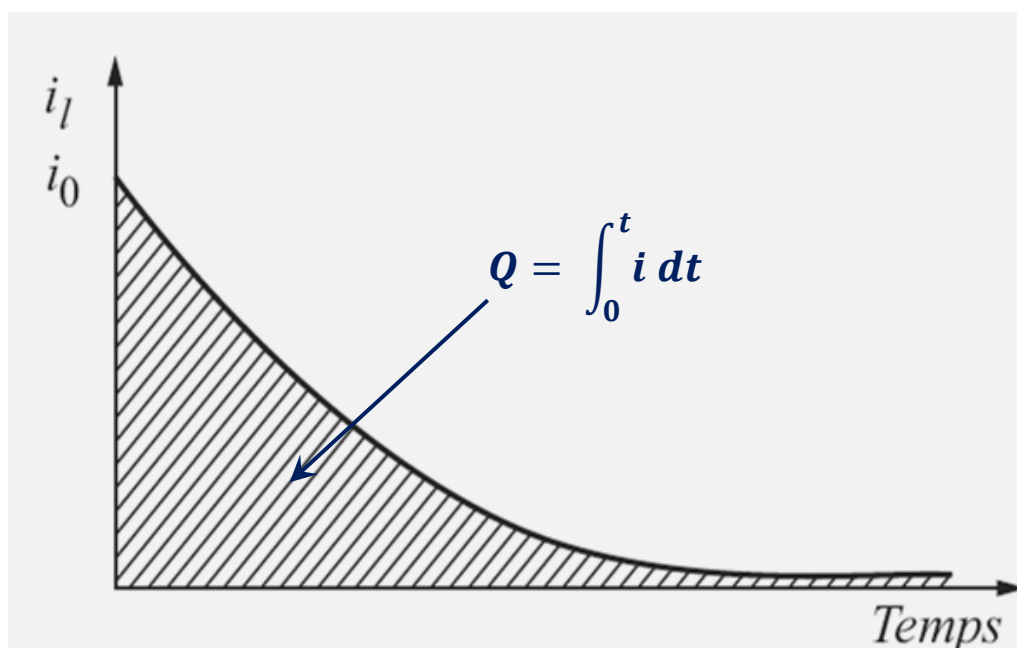


Figure (II.30) : Relation i/t lors d'une coulométrie à potentiel imposé.

Cette courbe permet, en effet, de préciser le repérage de la fin de la réaction d'électrolyse et, en conséquence, d'obtenir la quantité de courant utilisée.

On voit que l'intensité limite ne s'annule jamais puisque c'est une exponentielle décroissante d'une part et d'autre part, il subsiste toujours le courant résiduel.

En pratique, on s'arrête l'électrolyse lorsque une intensité suffisamment petite est atteinte, par exemple lorsque :

$$i(t) = i_0/1000$$

Cette valeur est appelée intensité de consigne.

Dans la coulométrie à potentiel imposé, on distingue:

✚ **La coulométrie directe:** où la quantité d'électricité est utilisée pour oxyder ou réduire directement le corps à doser sur l'électrode de travail.

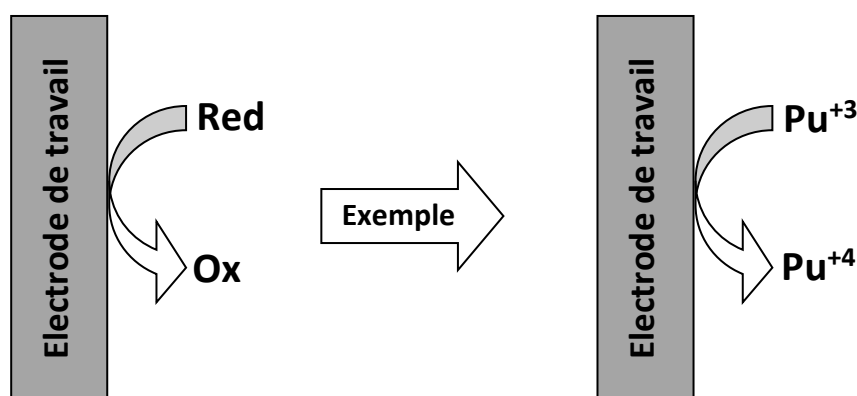


Figure (II.31) : Schéma de principe de la coulométrie directe.

✚ **La coulométrie indirecte (ou titrages coulométriques):** où la quantité d'électricité sert à préparer par électrolyse le titrant qui réagit ensuite par voie chimique ou électrochimique avec le composé à doser.

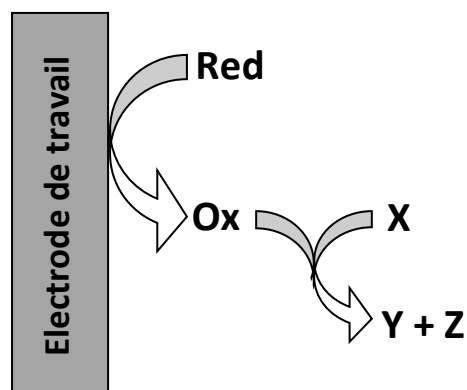


Figure (II.32) : Schéma de principe de la coulométrie indirecte.

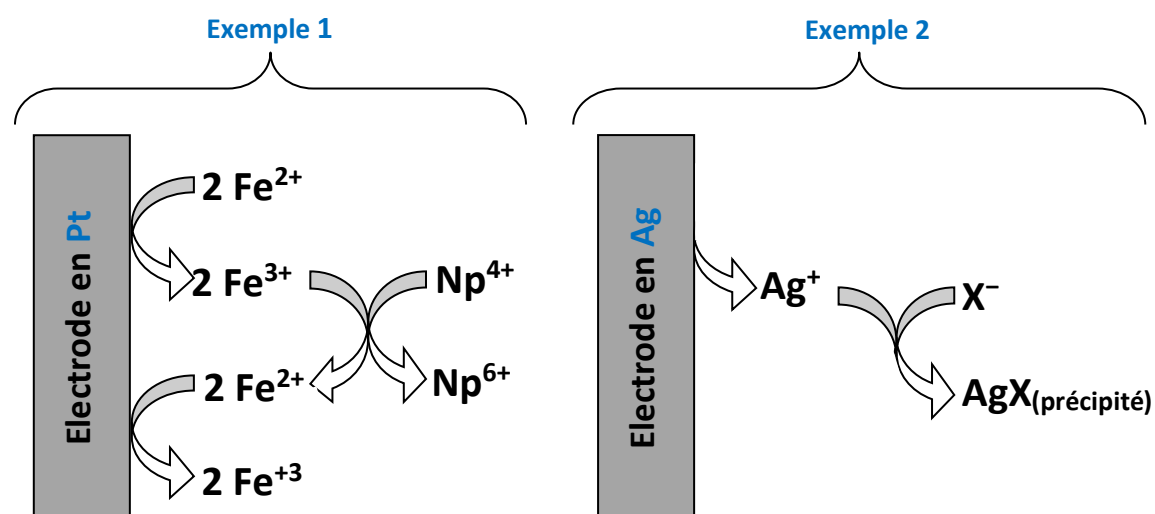


Figure (II.33) : Exemples de réactions utilisées en coulométrie indirecte.

L'intérêt de la coulométrie indirecte est qu'on n'utilise pas de solution titrante (étalon), le coulomb sert lui-même d'étalon.

Néanmoins, il est difficile à déterminer le point d'équivalence dans la coulométrie à potentiel imposé (où potentiel constant) puisque ce n'est pas une méthode indicatrice. Pour déterminer le point d'équivalence on fait appel à d'autres méthodes d'analyse, telles que la potentiométrie, la photométrie ...etc.

II.6.3 La chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique peu utilisée en analyse, dans laquelle un courant constant est appliqué à l'électrode de travail, le potentiel variable de cette dernière étant enregistré en fonction du temps, le seul phénomène de transport des espèces au niveau de l'électrode étant la diffusion.

À partir des particularités de la courbe du potentiel en fonction du temps, il est possible de déterminer la concentration de l'espèce électroactive.

II.6.3.1 Conditions techniques de la méthode :

L'appareillage est un montage à trois électrodes. D'où l'électrode de travail usuellement une nappe de mercure, une goutte de mercure pendante, une tige de graphite ou un disque de platine.

- L'électrode de travail est stationnaire.
- La solution à analyser n'est pas agitée.
- Le rapport entre la surface de l'électrode et du volume de solution analysée doit être le plus faible.

II.6.3.2 Principe de la méthode :

On applique l'intensité du courant constante entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode auxiliaire, tandis que l'on suit en fonction du temps la variation du potentiel de l'ET par rapport à l'électrode de référence.

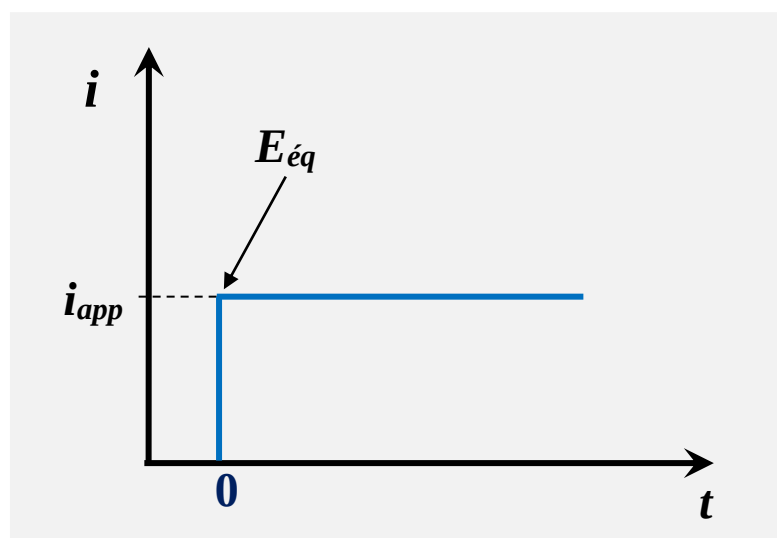


Figure (II.34) : Intensité du courant pendant l'analyse Chronopotentiométrique.

La variation de E est directement reliée à la variation de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. Le saut de courant part de la valeur nulle (où le potentiel = E_{eq} ou E_{th} ou potentiel d'abandon), et atteint le plus rapidement la valeur constante appliquée. La valeur de i_{app} est supérieure à zéro pour l'oxydation ou inférieure à zéro pour la réduction.

La courbe obtenue est le diagramme du potentiel pris par l'ET en fonction du temps de l'expérience (l'analyse). Par exemple pour une réaction électrochimique réversible : $\text{Ox} + n\text{e}^- \leftrightarrow \text{Red}$, la courbe obtenue a la morphologie présentée dans la figure suivante :

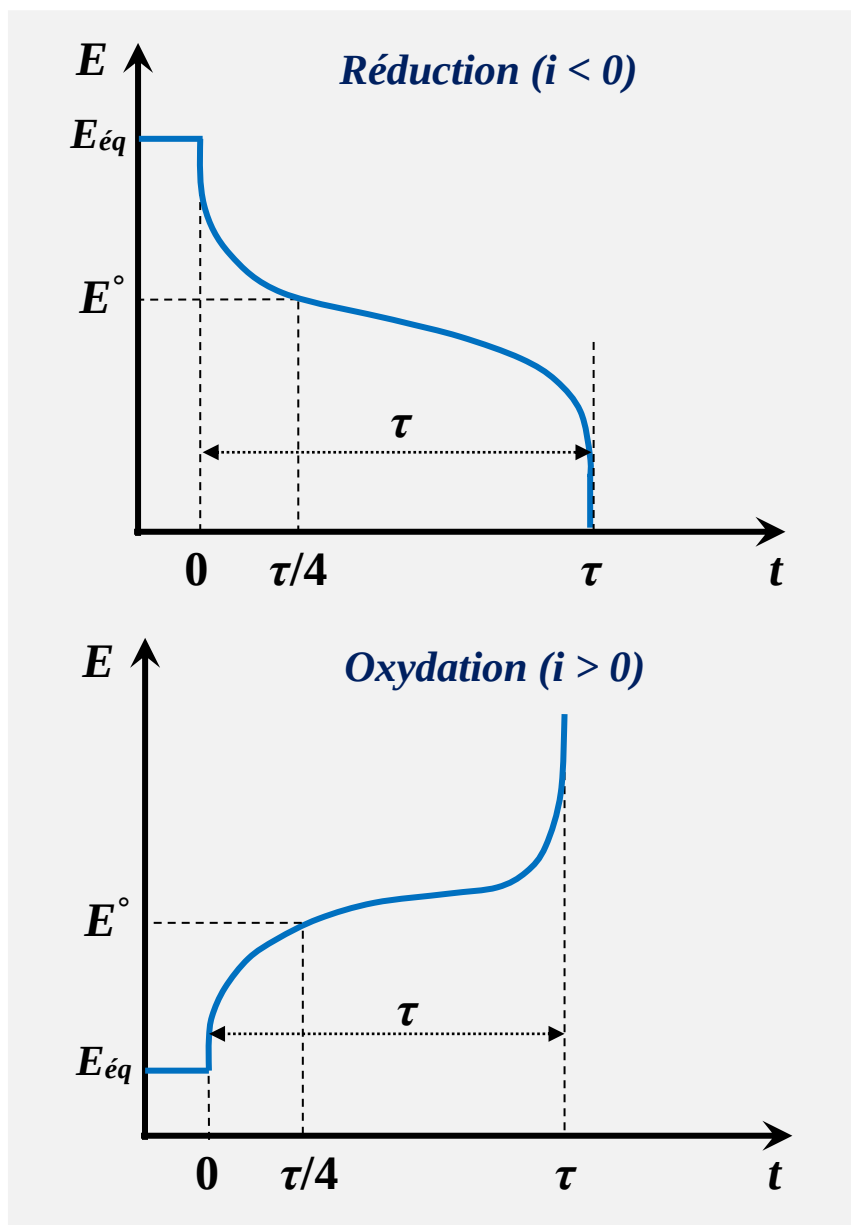


Figure (II.35) : Type de courbe obtenue en chronopotentiométrie à courant constante.

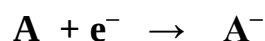
La courbe évolue dès le début (t_0) de l'électrolyse faisant un pseudo-palier, jusqu'à un instant où le potentiel change d'une façon drastique. Le temps compris entre cet instant et t_0 est appelé temps de transition τ .

Le temps de transition correspond au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode.

II.6.3.3 Interprétation des courbes chronopotentiométrique :

Au début (à $t = 0$), le potentiel soit à une certaine valeur correspondant aux équilibres d'oxydoréduction présents initialement dans la solution. Dès l'application d'une intensité du courant (constante), le potentiel évolue très rapidement à l'approche du temps de transition (τ), qui représente le temps depuis le début de l'électrolyse, jusqu'à ce que la concentration $C_{Ox}(0,t)$ ou $C_{Red}(0,t)$ au niveau de l'électrode s'annule.

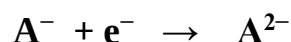
Soit par exemple la réaction de réduction suivante :



Le passage (l'application) du courant entraîne la réduction des espèces électroactives (A) se trouvant au voisinage de l'électrode en A^- , l'électrode se trouve portée à un potentiel caractéristique du couple A/A^- et varie avec le rapport $\frac{[A]}{[A^-]} \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$ à l'électrode.

Au bout d'un certain temps, la concentration de A s'annule et le flux de A, au sein de la solution vers la surface de l'électrode devient insuffisant (pour l'échange des e^-). Le potentiel de l'électrode change alors rapidement, devenant plus cathodique de telle sorte que la réduction d'une seconde espèce électroactive puisse se produire.

Le potentiel sera ensuite gouverné par le couple Ox/Red suivant dans le milieu (le couple qui se manifeste après est par exemple : A^- / A^{2-}).



Cette seconde réaction fera le même phénomène et par conséquence fera la même chose vis-à-vis au potentiel de l'électrode. Donc, le nombre de paliers observés dans un chronopotentiogramme correspond au nombre de réactions électrochimiques ayant lieu à la surface de l'électrode.

À un instant particulier, soit après un temps de transition (τ) on a :

$$\frac{i \tau^{\frac{1}{2}}}{C_{Ox}^*} = \frac{nFS (\pi D_{Ox})^{\frac{1}{2}}}{2}$$

C'est l'équation de Sand. Elle montre que le temps de transition τ est une fonction de la concentration cherchée C_{Ox}^* . C'est sur elle que sont fondées les applications analytiques de la méthode.

A partir de l'équation de Sand. On peut écrire la concentration de l'espèce Ox dans la solution comme suit :

$$C_{Ox}^* = \frac{2i}{nFS} \left[\frac{\tau}{\pi D_{Ox}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

On a également le potentiel à l'électrode de travail qui s'écrit en fonction du temps :

$$E = E_{(Ox/Red)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}} \right)$$

On voit qu'à un instant $t = \tau/4$, le potentiel pris par l'électrode de travail est égal au potentiel standard du couple ($E_{(Ox/Red)}^{\circ}$).

II.6.3.4 Limites de la chronopotentiométrie :

- ✚ Il convient de souligner que la mesure de τ est quelque peu imprécise.
- ✚ Lorsque plusieurs substances se réduisent successivement, les temps de transition sont interdépendants pour la raison que lorsque la deuxième substance se réduit, la première continue à le faire.

Un exemple de chronopotentiogramme d'un mélange est donné dans la figure ci-dessous qui représente le comportement d'une solution de chlorure ferrique ($FeCl_3$) en milieu acide chlorhydrique (HCl).

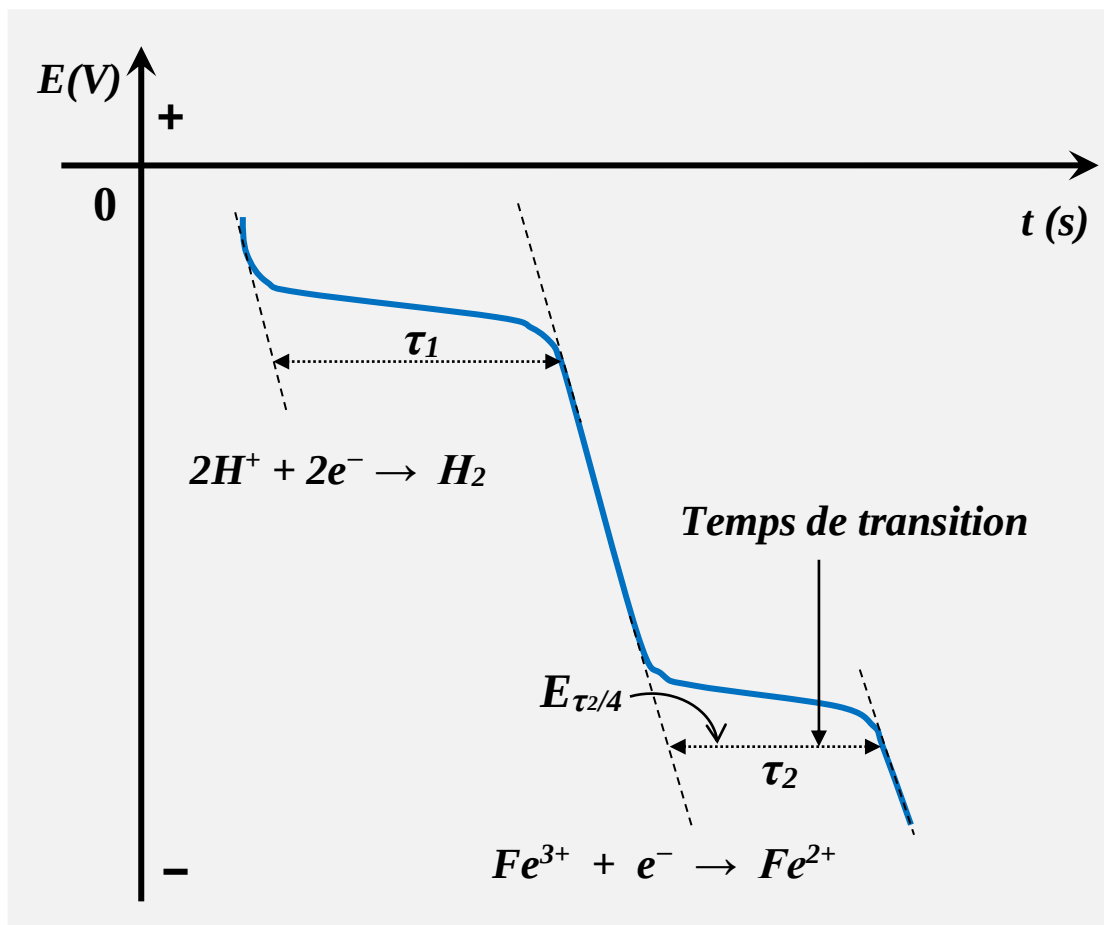


Figure (II.36) : Chronopotentiogramme d'une solution chlorhydrique de chlorure ferrique.

- De même, si un ion multivalent se réduit successivement par des processus à n_1 et n_2 électrons, on a pour ces deux processus que les temps de transition sont reliés entre eux par l'expression :

$$\frac{(\tau_1 + \tau_2)}{\tau_1} = \frac{(n_1 + n_2)^2}{n_1^2}$$

- Il n'y a donc pas indépendance des solutés les uns par rapport aux autres comme en polarographie, ce qui signifie qu'il y a des phénomènes d'interférences.

II.6.3.5 Applications analytiques de la chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est peu employée en analyse quantitative du fait de sa limite de détection trop élevée, qui est de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle est donc plus élevée, en particulier, par rapport à celle de la polarographie conventionnelle.

Elle peut s'appliquer par exemple pour :

- Détermination des ions métalliques Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} par réduction sur mercure.
- Détermination du ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ par oxydation en ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ par oxydation sur platine.
- Détermination d'amines aromatiques et de phénols par oxydation sur platine ...etc.

II.6.4 La voltampérométrie cyclique :

II.6.4.1 Montage expérimental de la technique :

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique très utilisée en chimie analytique. Un système de voltampérométrie cyclique (Figure (III.20)) se compose principalement d'un potentiostat connecté à une cellule à trois électrodes (électrode de travail **ET**, de référence **ER**, et auxiliaires **EA**) immergée dans une solution de test.

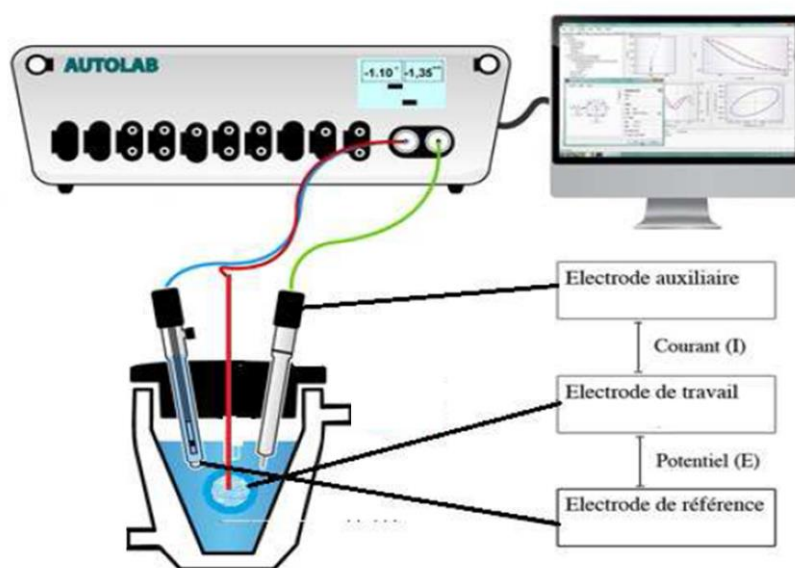


Figure (II.37) : Représentation schématique du dispositif expérimental de la voltampérométrie cyclique.

Le potentiostat impose le potentiel entre l'ER et l'ET et au même temps mesure le courant qui circule entre l'ET et l'EA. Un microordinateur doté d'un logiciel permettant d'enregistrer le voltamogramme cyclique obtenu sous forme d'un graphe de courant en fonction du potentiel $i = f(E)$ (Figure (III.20)).

II.6.4.2 Principe de la technique :

Un voltamogramme cyclique est obtenu par application d'un balayage linéaire du potentiel (un potentiel qui varie linéairement avec le temps) à l'ET.

Lorsque le potentiel est balayé dans les deux sens, un courant circule à travers l'ET, ce courant fait oxyder ou réduire l'analyte. L'intensité de ce courant est proportionnelle à la concentration de l'analyte dans la solution.

II.6.4.3 Le voltamogramme cyclique $i = f(E)$:

La figure (III.21) représente un voltamogramme cyclique.

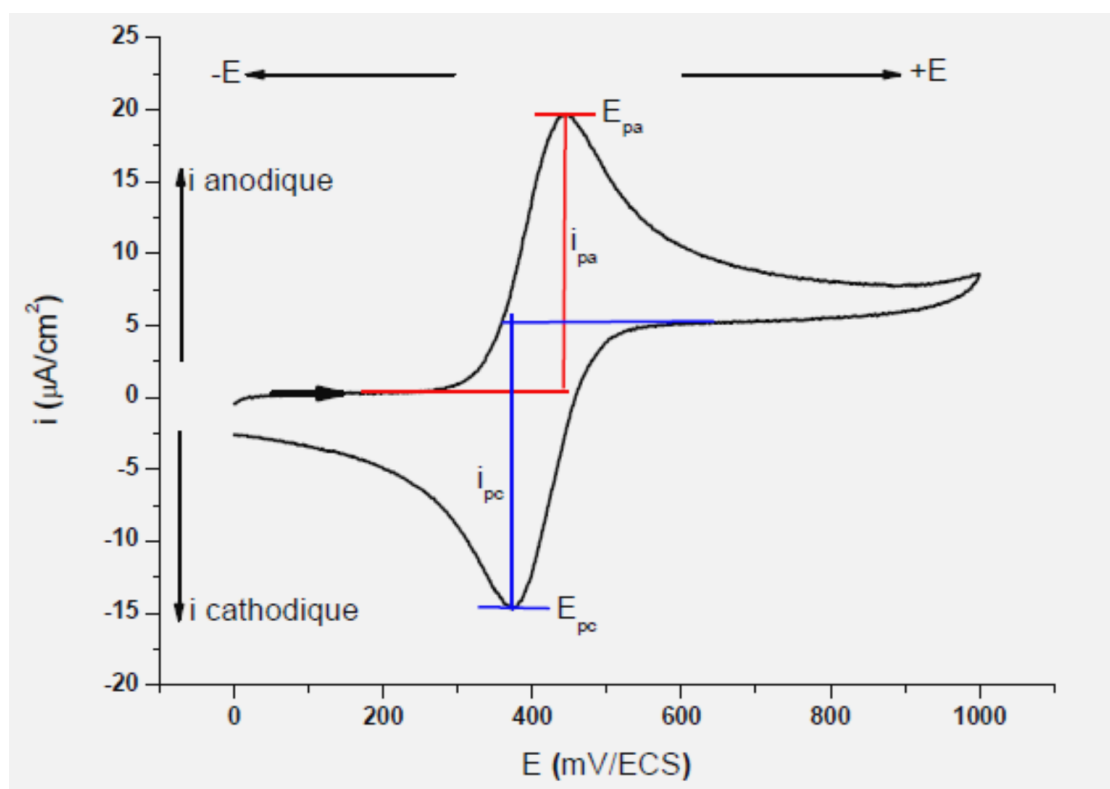


Figure (II.38) : Voltamogramme cyclique.

Le potentiel est représenté sur l'axe des x avec les potentiels les plus positifs (ou d'oxydation) sont tracés vers la droite, et les potentiels les plus négatifs (ou de réduction) vers la gauche.

Le courant est représenté sur l'axe des y du voltamogramme, avec le courant anodique (courant d'oxydation) tracé vers le haut dans le sens positive, et le courant cathodique (courant de réduction) tracé vers le bas dans le sens négatif.

Chaque pic apparaissant sur un voltamogramme correspond à un analyte dans la solution d'essai, et la hauteur du pic est proportionnelle à la concentration de cet analyte. Les pics observés pendant le balayage inverse ont la même forme que ceux observés dans le balayage direct, mais ils sont inversés, car la direction de courant est inversée.

Le premier balayage dans une expérience de voltampérométrie cyclique peut être dans le sens positif (anodique) ou dans le sens négatif (cathodique).

A partir d'un voltamogramme cyclique on peut tirer pleins d'informations telles que :

- Si un couple redox est en effet réversible ou pas.
- Le potentiel de pic pour le balayage anodique, E_{pa} et le potentiel de pic cathodique, E_{pc} et la différence entre eux, ΔE_p peut être calculée. Si le couple redox est réversible, on a :

$$\Delta E_p = \frac{59}{n} (mV)$$

Où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction du couple redox.

- Pour un couple redox réversible il y a également le courant de pic anodique, i_{pa} qu'est égale au courant de pic cathodique, i_{pc} de sorte que la relation suivante est toujours vraie :

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$$

Le potentiel standard, E_{exp}° pour un couple redox réversible est facile à déterminer comme étant la moyenne des deux potentiels de pics comme suit :

$$E_{exp}^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Les potentiels E_{exp}° déterminés en utilisant la voltampérométrie cyclique sont habituellement exact à moins de 50 mV de la valeur réelle.

II.6.4.4 L'équation de Randles-Sevcik :

La concentration de l'analyte peut être obtenue à partir du voltamogramme en utilisant l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = 0.4463 n F S C \left(\frac{n F v D}{RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dans cette équation :

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-réaction pour la couple redox,

v est la vitesse de balayage du potentiel (V/s),

F : la constante de Faraday (96485 C/mol),

S : la surface de l'électrode (cm²),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K),

T : la température absolue (K), et

D : le coefficient de diffusion de l'analyte (cm²/s).

A 25 °C (298.15K), l'équation de Randles-Sevcik devient :

$$i_p = 2.687 \times 10^5 (n)^{\frac{3}{2}} S C (v D)^{\frac{1}{2}}$$

II.6.5 La Voltampérométrie hydrodynamique :

II.6.5.1 Principe de la technique :

La voltampérométrie hydrodynamique est une technique électroanalytique utilisée en mode de diffusion convective. Elle est similaire à la voltampérométrie cyclique, sauf qu'on impose à l'ET une rampe de potentiel pendant qu'elle est mise en rotation à vitesse constante.

L'ET se présente sous forme de disque et appelée électrode tournante à disque (ETD). Le transport de matière est assuré par diffusion et par convection et sa vitesse peut être

contrôlée via la vitesse de rotation de l'ETD, ce qui permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion et donc l'intensité du courant faradique.

II.6.5.2 Voltampérogramme de la technique :

Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale ou limite est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.

La figure (III.22) représente un polarogramme obtenu à partir de la voltampérométrie hydrodynamique.

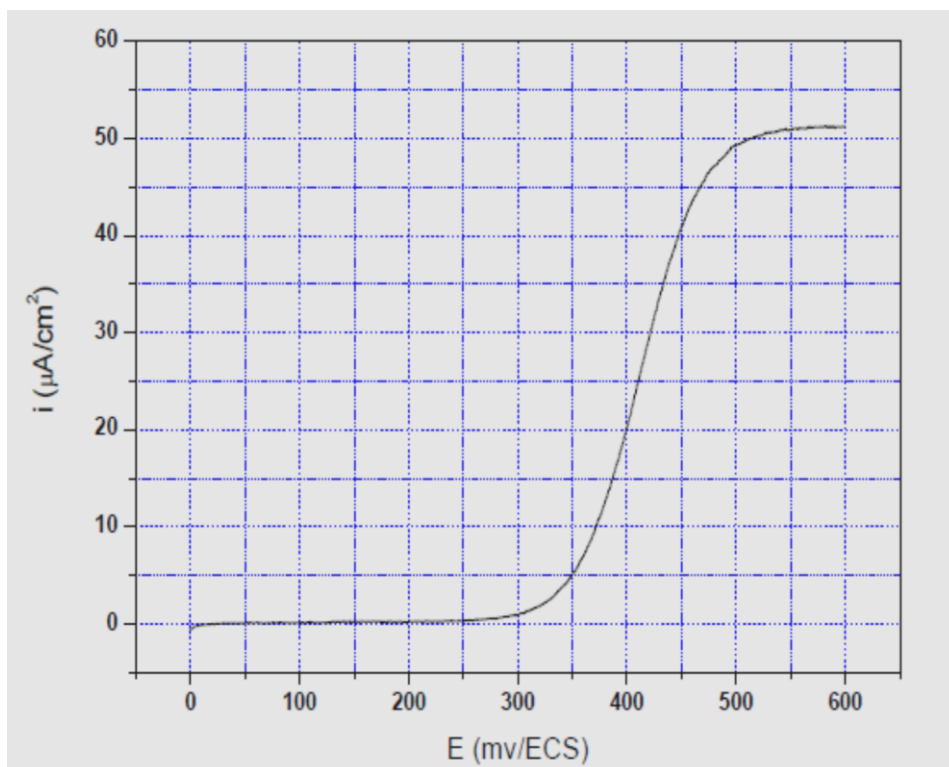


Figure (II.39) : Voltamogramme obtenu en voltampérométrie hydrodynamique.

Il y a un grand nombre d'informations quantitatives qui peuvent être tirées à partir d'un bon voltamogramme.

Le courant de diffusion limite, le courant de demi-vague et le potentiel de demi-vague peuvent être directement lus à partir du voltamogramme.

II.6.5.3 Equation de Levich :

Dans le cas simple d'un système redox réversible à 25 °C, le courant maximal ou limite obtenu est donné par la relation de Levich :

$$i_{lim} = \mp 1.55 n F S (D)^{\frac{2}{3}} (\omega)^{\frac{1}{2}} (v)^{-\frac{1}{6}} C$$

+: si l'espèce considérée est un réducteur (Red).

-: si l'espèce considérée est un oxydant (Ox).

i_{lim} : courant limite ou maximal (A),

v : viscosité cinématique de la solution (cm²/s),

ω : vitesse de rotation de l'ETD (tour/s),

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-réaction pour la couple redox,

F : la constante de Faraday (96485 C/mol),

S : la surface de l'électrode (cm²),

C : concentration de l'analyte (mol/L),

D : le coefficient de diffusion de l'analyte (cm²/s).

II.7 Electrosynthèse organique :

En chimie, l'électrosynthèse est une méthode de synthèse de substances chimiques selon des procédés électrolytiques. Le processus d'électrolyse consiste à forcer une réaction non spontanée en imposant un courant ou une tension avec simultanément oxydation anodique et réduction cathodique. Les principales électrosynthèses réalisées à grandes échelles sont la production de l'aluminium par électrolyse (Al) et l'électrolyse des saumures de chlorure de sodium (NaCl) pour fabriquer du dichlore (Cl₂), du dihydrogène (H₂), de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ...etc.

II.7.1 Définition :

L'électrosynthèse organique repose sur la réactivité des substrats organiques vis-à-vis des électrons échangés avec une électrode (anode ou cathode) ; on observe alors une oxydation ou une réduction du substrat. Ces réactions d'électrosynthèse organique se déroulent dans des réacteurs électrochimiques avec ou sans séparation des deux compartiments.

Les synthèses électrochimiques qui ont des points communs avec les conversions photochimiques, sont des méthodes intéressantes pour l'élaboration de composés organiques ; elles mettent en jeu des réductions, des oxydations, des couplages C-C

II.7.2 Exemples d'électrosynthèses organiques :

II.7.2.1 Oxydation de Shono :

C'est une électrosynthèse permettant d'obtenir un ion iminium à partir d'une amine ou d'un amide, en cellule électrochimique non divisée. Ce procédé, développé à partir de 1975, a été l'un des plus étudiés et utilisés jusqu'à nos jours.

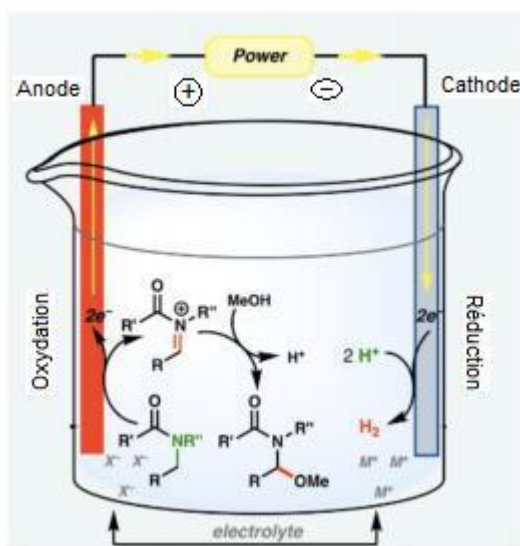
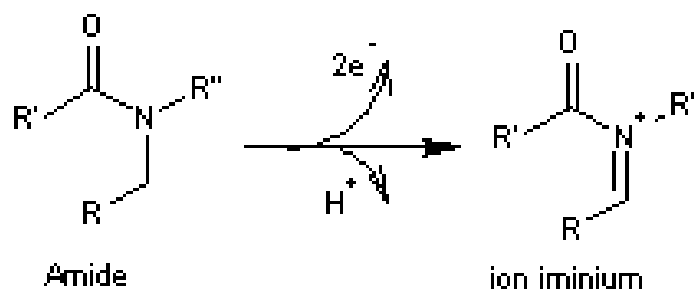


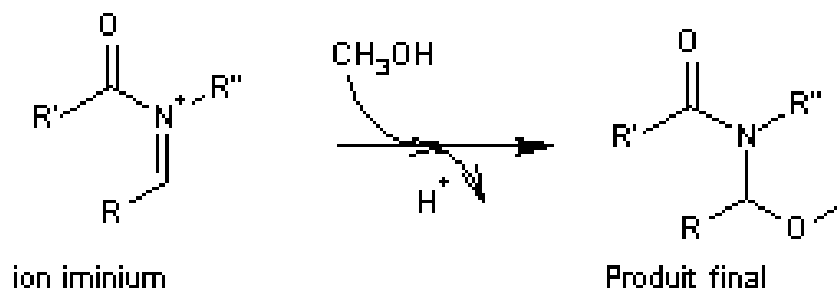
Figure (II.40) : Schéma de principe de l'oxydation de Shono.

La synthèse présentée ici est réalisée à partir d'un amide qui subit une oxydation anodique.

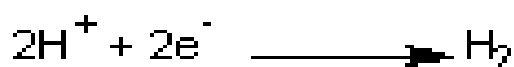
- A l'anode :



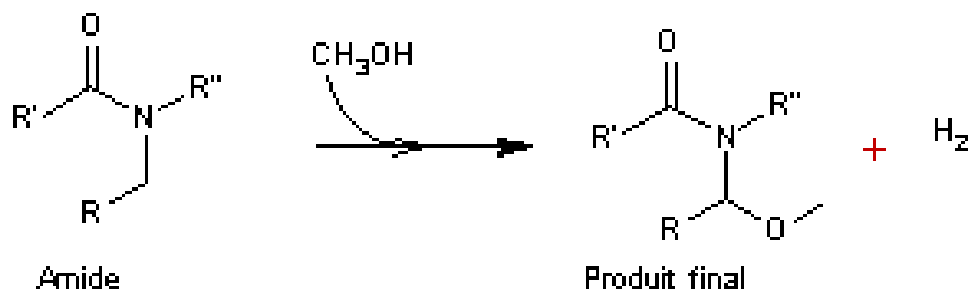
L'ion iminium formé réagit avec du méthanol :



- A la cathode :



- Au total :



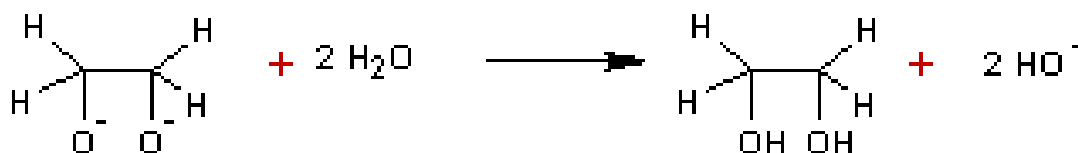
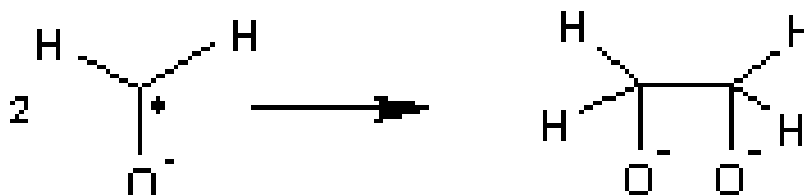
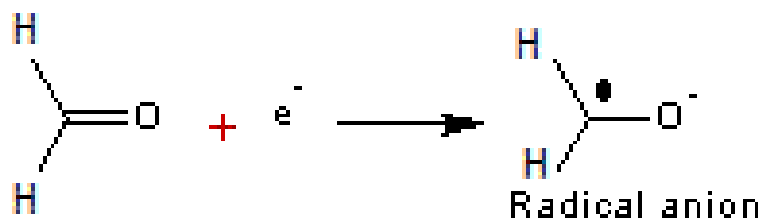
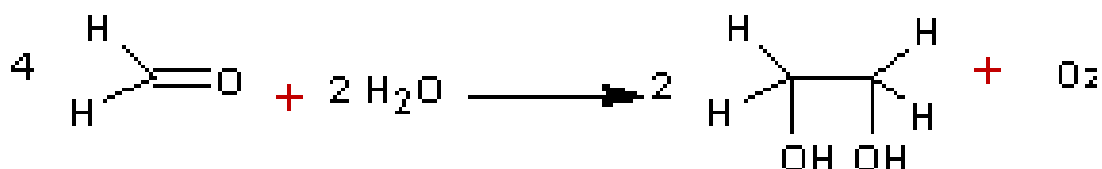
II.7.2.2 Electrosynthèse de l'éthylène glycol :

L'éthylène glycol ou éthane-1,2-diol est un antigel très efficace car il a un point de fusion assez bas et un point d'ébullition élevé.

On peut le synthétiser en électrolysant une solution de méthanal (formaldéhyde) avec électrodes de graphite.

- Electrolyte : solution aqueuse de formaldéhyde (méthanal) à 37% avec 1% de potasse ajoutée.
- Electrodes de graphite.
- Produit : éthylèneglycol.

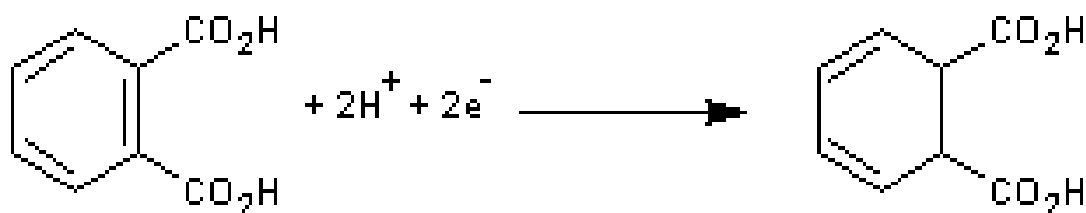
Le méthanal subit une réduction cathodique et devient un radical anion ; deux de ces entités s'unissent ensuite pour donner le dianion de l'éthylène glycol.

- A la cathode :- A l'anode :- Au total :**II.7.2.3 Electrosynthèse de l'acide dihydrophtalique :**

L'acide dihydrophtalique est un intermédiaire dans la synthèse des plastifiants ; c'est aussi un additif pour l'essence qui a été produit par BASF.

On l'obtient par réduction cathodique de l'acide phtalique en présence d'eau et d'acide sulfurique, le dioxanne jouant le rôle de solvant.

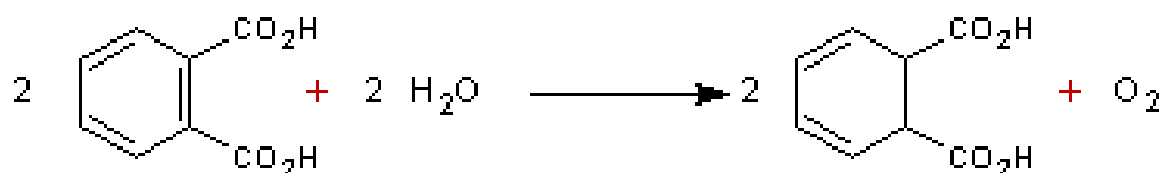
- A la cathode :



- A l'anode :



- Au total :

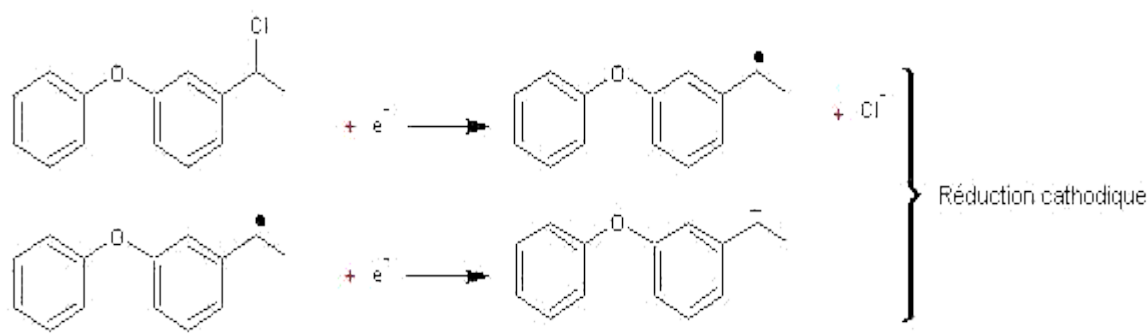


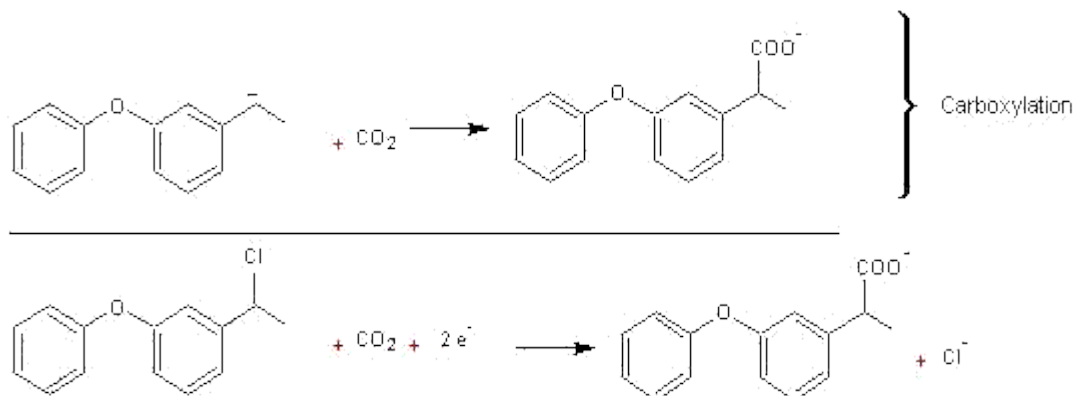
II.7.2.4 Electrosynthèse du Fénoprofène :

Le Fénoprofène est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) ayant une activité antalgique et antipyrétique à faibles doses ; il est utilisé pour soulager l'arthrose et la polyarthrite rhumatoïde. Il est obtenu par réduction cathodique puis carboxylation par CO_2 gazeux du chloroéthyl-diphényl éther.

L'électrolyse a lieu avec une anode en magnésium, une cathode en acier ; le milieu est rendu conducteur par addition de 1% de bromure de n-tétra-butyle ammonium en solution dans le diméthylformamide (DMF).

- A la cathode :



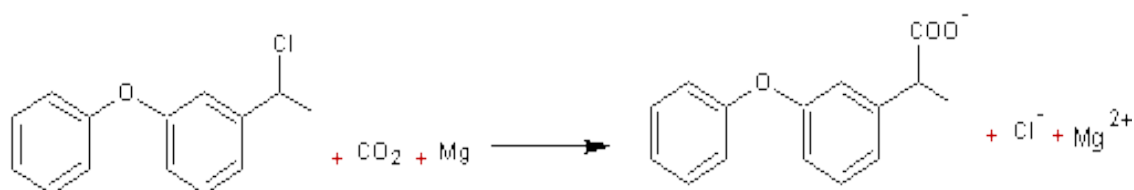


- A l'anode :



L'anode en magnésium (dite anode sacrificielle) permet d'éviter toute réaction parasite.

- Au total :



II.7.3 Avantage des procédés électrochimiques en synthèse organique :

L'utilisation de procédés électrochimiques en synthèse organique présente de nombreux avantages :

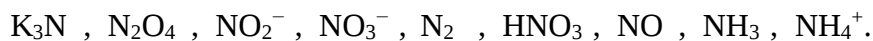
- Les électrons sont des « réactifs » peu chers, et plus faciles à transporter que les oxydants ou réducteurs usuels.
- Ces réactions ne génèrent ni déchets toxiques, ni danger d'explosion, ni difficultés de stockage ou de fabrication de réactifs dangereux contrairement parfois à l'utilisation d'oxydants ou réducteurs « chimiques », et se déroulent en général à température ambiante.
- Le nombre total d'étapes est souvent réduit, notamment car il y a moins de sous-produits que lors de l'utilisation d'oxydants ou réducteurs classiques, ce qui réduit les phases de traitement.

- La sélectivité des réactions aux électrodes est en général bonne, et ces réactions permettent un accès direct à des produits difficiles à obtenir par des voies plus classiques.
- La synthèse électrochimique est aisément transposable à l'échelle industrielle.

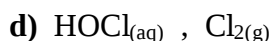
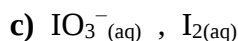
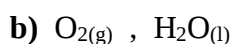
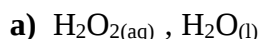
*Exercices
et applications*

Exercice 1:

Déterminer le nombre d'oxydation (n.o) de l'azote dans :

**Exercice 2:**

Établir les demi-équations redox des couples suivants en présence d'ions hydrogène H^+ (aq) et identifier les couples Ox/Red pour chaque demi-équation:

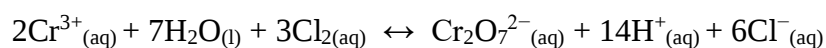
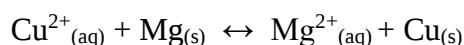
**Exercice 3:**

Ecrire l'équation ionique et moléculaire des réactions suivantes :

- La réaction de l'acide nitrique avec l'acide chlorhydrique qui donne le monoxyde d'azote et dichlore.
- La transformation du chlorure ferreux au chlorure ferrique par le permanganate de potassium en milieu acide.
- L'oxydation de l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) en dioxyde de carbone par le permanganate de potassium et en présence d'acide sulfurique.
- L'oxydation de l'alcool éthylique $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en acide acétique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ par le bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$).
- L'oxydation en milieu basique de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en SO_3^{2-} par réduction de KIO_3 en KI .

Exercice 4:

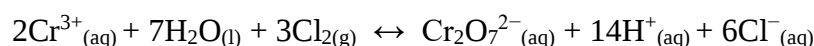
On a des piles électrochimiques dans les quelles a lieu les réactions globales suivantes :



- Ecrire les équations des demi-réactions d'oxydoréductions.
- Identifier les électrodes de chaque pile.
- Représenter schématiquement la composition de chaque pile.

Exercice 5:

On réalise la pile suivante :



- 1- Déterminer l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des potentiels standard des deux couples Ox/Red.
- 2- Calculer ΔG° . Cette réaction est-elle spontanée ou non ? Justifier.
- 3- Faire une représentation schématique de cette pile.

Données : $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.39\text{V}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{V}$.

Exercice 6:

- 1- On dispose d'une solution d'un sel de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$) de concentration 10^{-3}M et d'une solution d'un sel d'étain ($\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$) de concentration 10^{-1}M . les potentiels standards des couples M^{2+}/M sont respectivement :

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13\text{V} \text{ et } E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -1.37\text{V}.$$

Calculer dans ces conditions les potentiels des couples Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn .

- 2- A 25°C , le potentiel standard du couple Ag^+/Ag est égale à $+0.80\text{V}$. Quelle est le potentiel de ce couple lorsque la concentration en ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ a varié de 0.9M .
- 3- On considère une solution contenant des concentrations égales, en acide arsénique $\text{H}_3\text{AsO}_{4(\text{aq})}$ et en acide arsénieux $\text{HAsO}_{2(\text{aq})}$:
 - a) Ecrire l'équation de la demi-réaction redox correspondant à ce couple.
 - b) Le potentiel standard de ce couple est noté E_1° et vaut 0.58V/ENH . Calculer le potentiel E_1 de la solution sachant que son $\text{pH} = 3$.

Exercice 7:

- Calculer la force électromotrice (FEM) standard d'une pile ayant pour schéma :



On a : $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0.35 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.8 \text{ V}$

- Une pile est constituée d'une lame de cobalt (l'anode), immergée dans une solution de sel de cobalt ($\text{Co}^{3+}_{(aq)}$) et d'une lame de platine (la cathode), immergée dans une solution de chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(aq)}$ 1M et baignée par du chlorure gazeux $\text{Cl}_{2(aq)}$ à la pression de 1 atm. A 25°C et dans ces conditions sa FEM est de 1.63 V.

a) Schématiser la pile.

b) Ecrire la réaction qui se produit dans la pile.

c) Calculer le potentiel standard du couple Co^{3+}/Co .

On a : $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1.36 \text{ V}$

Exercice 8:

On réalise une pile avec les deux demi-piles suivantes :



1) Pour la demi-pile cathodique :

a) Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en milieu acide.

b) Calculer le potentiel pris par un fil de platine plongeant dans une solution contenant 0.2M d'ions ClO_3^- , 0.18M d'ions Cl^- , et de pH = 1.

2) Pour la demi-pile anodique :

a) Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple Pb^{2+}/Pb .

b) Calculer le potentiel pris par une lame de plomb plongeant dans une solution de nitrate de plomb de concentration 0.5M.

3) Calculer la FEM de la pile au début de son fonctionnement.

4) Faire un schéma de cette pile.

- a) Préciser les réactions qui s'effectuent dans chaque demi-pile et l'équation de fonctionnement de la pile.
- b) Où s'effectue la réaction de réduction ? La réaction d'oxydation ?
- c) Préciser les pôles positif et négatif de la pile, justifier la réponse.
- d) Préciser le sens du courant et le sens de circulation des électrons.

5) Au bout de 30 min, il a disparu 0.015 M d'ions ClO_3^- .

Au cours de cette transformation, le volume de chaque compartiment (100mL) reste constant.

A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les concentrations des ions présents.

La solution étant très acide, on admet que les ions H^+ sont introduits en excès et donc que leur concentration ne varie pas. Calculer la force électromotrice de la pile à ce moment-là.

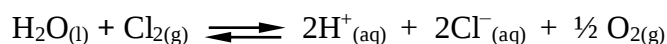
6) Expliquer à quel moment une pile arrête de fonctionner ; on dit alors que la pile est usée.

Données : $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1.45 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$.

Exercice 9:

1- Écrire l'expression du potentiel d'oxydoréduction des deux couples $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ en fonction des concentrations et des pressions partielles des espèces impliquées.

2- On étudie la réaction :



a. Exprimer sa constante d'équilibre K en fonction des potentiels standard des deux couples précédents. En déduire la valeur numérique de K .

b. On maintient les pressions partielles à 0.1 bar pour Cl_2 et 0.2 bar pour O_2 ; calculer la concentration en acide chlorhydrique à l'équilibre (on suppose négligeables les concentrations initiales de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

3- Calculer l'enthalpie libre standard ΔG° de la réaction à 298 K.

Exercice 10:

On dissout dans 250 mL d'eau 10 g de nitrate d'argent et 20 g de cyanure de potassium KCN, puis on utilise une partie de cette solution pour constituer, avec un électrode d'argent métallique, une demi-pile.

1- Quelle est la f.é.m. de la pile formée par l'association de cette demi-pile et d'une électrode normale à hydrogène ($E_{\text{ENH}}^{\circ} = 0 \text{ V}$, $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^{\circ} = +0.8 \text{ V}$) ?

2- Quelle réaction s'y produit lorsqu'elle débite du courant ?

3- L'électrode d'argent est-elle son anode ou sa cathode ?

Rappel: les ions cyanure CN^- forment avec les ions Ag^+ un complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ où $K_c = 5.6 \times 10^{18}$.

Exercice 11:

Une demi-pile constituée d'un fil de cuivre plongeant dans 200ml d'une solution des ions Cu^{2+} à une concentration de 0.15 M. On a ajouté à cette solution 5 g de NH_3 .

L'ammoniac dissout (NH_3) formant avec les ions Cu^{2+} un complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ où $K_c = 6.83 \times 10^{13}$.

1- Calculer le potentiel de cette demi-pile dans ces conditions.

2- Cette demi-pile est-elle une anode ou une cathode lorsque on la relie à une électrode normale à hydrogène (ENH) ? Justifier.

Données : ($E_{\text{ENH}}^{\circ} = 0 \text{ V}$, $E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$)

Exercice 12:

1- Indiquer la réaction spontanée qui a lieu lorsque dans une solution à $\text{pH} = 7$ il y a de l'acétaldéhyde (CH_3CHO), de l'alcool éthylique ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), du pyruvate de sodium et du lactate de sodium, aux concentrations suivantes :

$$[\text{Pyruvate}] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Lactate}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Les potentiels standards apparents pour les deux couples sont :

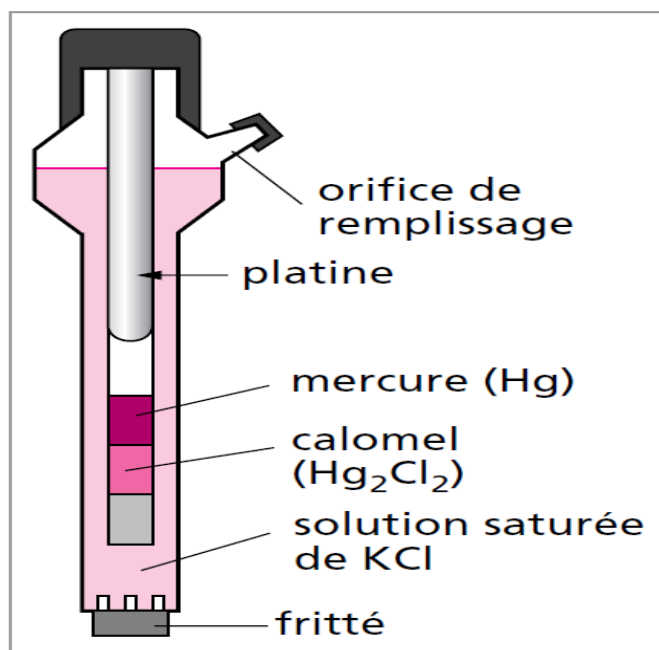


2- Calculer la variation de l'enthalpie libre de la réaction spontanée dans les conditions initiales.

3- Le système évolue jusqu'à un état d'équilibre. Calculer la constante de cet équilibre ainsi que les concentrations de chaque espèce à l'équilibre.

Exercice 13:

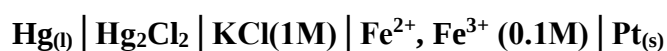
On considère l'électrode de référence au calomel saturée (ECS) suivante à 25°C :



1- Calculer son potentiel à l'équilibre.

2- On réalise la pile suivante :

L'électrode au calomel précédente liée une lame de platine plongeant dans une solution de fer(II) et fer(III) de concentration molaire identique égale à 0.1 mol/l. Les deux électrodes sont également reliées par un pont ionique en KCl :



- a- Faire un schéma de la pile.
- b- On place entre les deux pôles un voltmètre mesurant la différence de potentiel. Calculer la valeur lue sur le voltmètre.

Données : $E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.79 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V}$; $K_s (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 6.4 \cdot 10^{-18}$

Exercice 14:

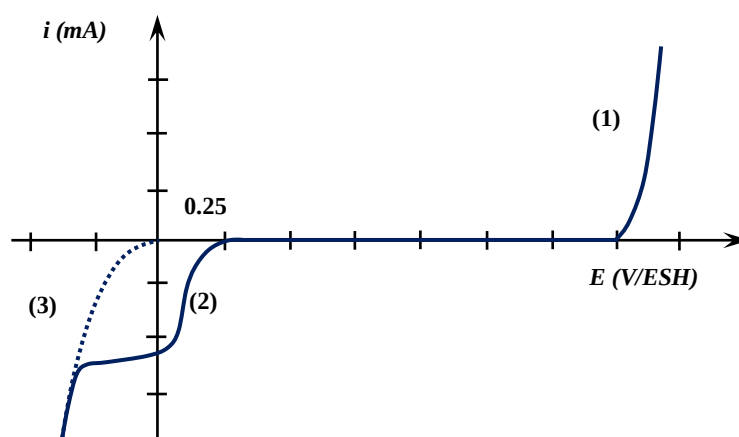
1- En supposant les systèmes sont rapides et en négligeant toute oxydation ou réduction de l'eau, établir l'allure des courbes i - E dans les cas suivants :

- Electrode de platine plongeant dans une solution telle que $[\text{Fe}^{2+}] = 10[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Lame d'argent plongeant dans une solution telle que $[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Lame d'argent plongeant dans une solution telle que $[\text{Ag}^+] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Lame d'argent recouverte de chlorure d'argent ($\text{AgCl}_{(s)}$, $\text{p}K_s = 10$) plongeant dans une solution telle que $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Tracer l'allure de la courbe i - E pour une électrode de platine plongeant dans l'eau désaérée de $\text{pH} = 5$. La surtension d'oxydation de l'eau vaut dans ces conditions 0.5 V et celle pour la réduction de l'eau vaut 0.2 V .

Exercice 15:

Les courbes i - E présentées dans la figure ci-contre ont été enregistrées sur une électrode de travail en Pt pour une solution des ions Cu^{2+} présents à une concentration de 0.05 M à un $\text{pH} = 0$.



- 1- A quelles réactions électrochimiques correspondent les vagues (1) et (3) ?
- 2- Déterminer la surtension anodique (η_a) sur l'électrode de platine.
- 3- La réduction des ions Cu^{2+} sur platine est-elle rapide ou lente ? Justifier.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$; $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Exercice 16:

Répondez brièvement aux questions suivantes :

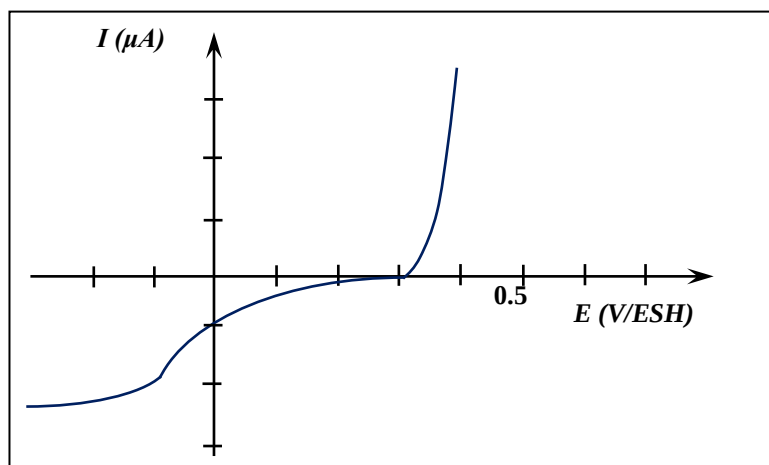
- 1- Citer la relation (directe ou inverse ?) qui existe entre la vitesse de la réaction électrochimique et l'intensité du courant qui en résulte.
- 2- Comment déterminer le type de réaction électrochimique se produisant dans chaque demi-pile ?
- 3- Lors de l'établissement de la courbe i - E : Comment être les valeurs de η si l'on sait que l'oxydation est rapide tandis que la réduction est lente ?
- 4- Pour tracer les courbes i - E d'un système électrochimique : Quelle est la condition que doivent remplir le solvant et l'électrolyte support ?
- 5- Citer deux avantages de l'utilisation de l'électrode EGTM (électrode à goutte tombante de mercure) dans la polarographie.
- 6- Dans une solution ionique homogène mise sous agitation magnétique, on plonge deux électrodes et on applique une différence de potentiel entre elles. Expliquer par dessin les phénomènes contrôlant le transfert de matière dans la solution et aux surfaces des électrodes.

Exercice 17:

La figure ci-contre fournit la courbe $I = f(E)$ pour une électrode de cuivre au contact d'une solution du sulfate de cuivre (CuSO_4) à 0.1 mol.l^{-1} .

- 1- Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu. (l'ion SO_4^{2-} n'est pas électroactif).
- 2- Commenter la position des courbes pour $I=0$.
- 3- Pour $I \neq 0$, le potentiel de l'électrode est différent au potentiel d'équilibre, définir la surtension anodique η_a et la surtension cathodique η_c .

Données : $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$



Exercice 18:

Un barreau de plomb plongeant dans une solution aqueuse de pH 4.5 contenant du PbSO_4 à 0.05 mol.l^{-1} . Lorsque cette électrode est reliée à une électrode de référence ECS et mise sous variation de potentiel, on observe un dégagement d'hydrogène à -0.67 V et d'oxygène à 1.79 V .

- 1- Écrire toutes les réactions chimiques et électrochimiques possibles aux électrodes.
- 2- Tracer les courbes i - E pour toutes les réactions électrochimiques.

Données : $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E_{\text{ECS}} = 0.244 \text{ V}$.

Exercice 19:

On dispose d'une solution aqueuse d'ions Cu^{2+} à 0.2 M préparée dans l'acide HNO_3 à $\text{pH} = 2$. Les courbes i - E ont été enregistrées pour ce système sur une électrode de travail en platine. Au cours de l'expérience on observe une surtension anodique $\eta_a = 0.5 \text{ V}$.

- 1- Écrire toutes les réactions électrochimiques possibles à l'électrode de travail.
- 2- Tracer les courbes i - E pour toutes ces réactions électrochimiques.

Données :

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V} ;$$

$$E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V};$$

$$E^\circ(NO_3^-/NO) = 0.96 \text{ V};$$

$$E^\circ(NO_3^-/NO_2) = 0.8 \text{ V};$$

$$P_{NO_2} \text{ et } P_{NO} = 1 \text{ atm.}$$

Exercice 20:

Tracer les courbes intensité-potentiel et justifier les résultats expérimentaux suivants :

- a) Le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre.
- b) Le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique (écrire l'équation de réaction) mais pas par une solution d'acide chlorhydrique.
- c) L'oxydation du plomb dans l'acide chlorhydrique est très lente.

On suppose que les expériences sont faites dans les conditions standards où :

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0V,$$

$$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V,$$

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V,$$

$$E^\circ(NO_3^-/NO) = 0.96V,$$

$$E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0.13V.$$

Exercice 21:

Un barreau de plomb plongeant dans une solution aqueuse de pH 4.5 contenant du $PbCl_2$ à 0.05 mol.l^{-1} . Lorsque cette électrode est reliée à une électrode de référence ECS et mise sous variation de potentiel, on observe un dégagement d'hydrogène à $-0.67V$ et d'oxygène à 1.29 V .

- 1- Ecrire les réactions mise en jeu à l'électrode de référence.
- 2- Écrire toutes les réactions électrochimiques possibles à l'électrode de plomb.
- 3- Tracer les courbes $i-E$ pour toutes ces réactions électrochimiques.

Données :

$$E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0.13V ;$$

$$E^\circ(O_2/H_2O) = 1.23 \text{ V};$$

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.39\text{V};$$

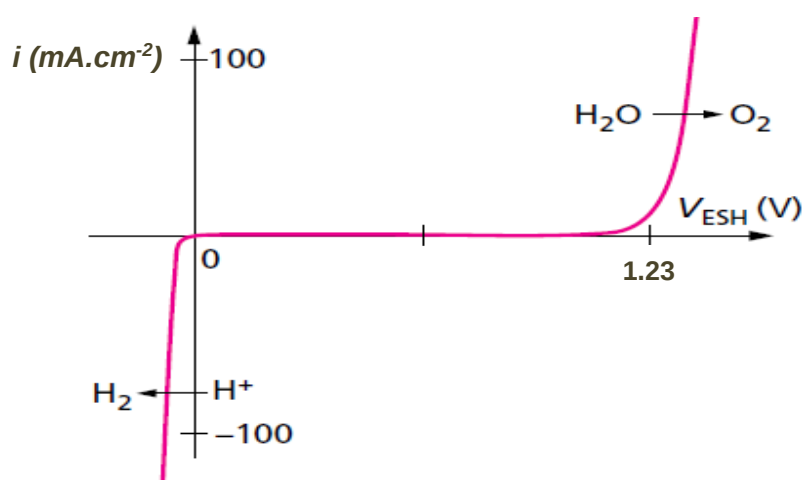
$$P_{\text{Cl}_2} = 0.8 \text{ atm};$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}.$$

Exercice 22:

L'électrolyse de l'eau donne la courbe i - E représentée sur la figure ci-contre :

1- Donner les demi-équations électroniques des deux couples de l'eau ainsi que leur potentiel standard respectif à 25 °C.



2- Schématiser l'électrolyseur en indiquant la nature des électrodes et les réactions qui s'y déroulent lors de l'électrolyse de l'eau.

3- Déterminer, en utilisant la courbe i - E ci-dessus, la différence de potentiel minimale ($U_{\min}$) à appliquer pour obtenir une réaction appréciable sur des électrodes de platine.

4- Pourquoi faut-il acidifier la solution lors de l'électrolyse de l'eau ? Quel acide de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ peut-on utiliser parmi les suivants : HCl, HBr, H_2SO_4 , HNO_3 , HI, HClO_4 sachant que :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.39\text{V},$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1.07\text{V},$$

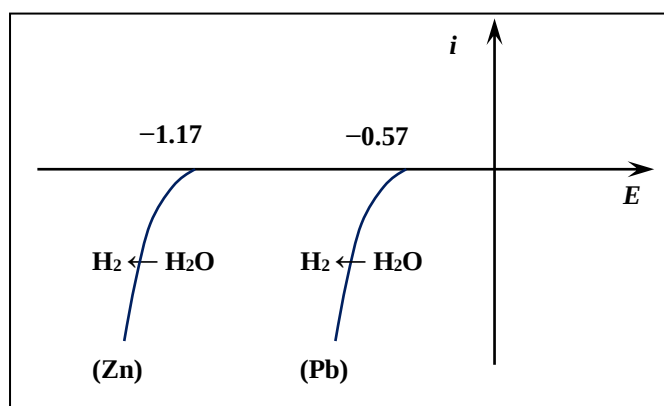
$$E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})=2.1\text{V},$$

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO})=0.96\text{V},$$

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2)=0.8\text{V},$$

$$E^\circ(I_2/I^-) = 0.54V,$$

$$E^\circ(ClO_4^-/ClO_3^-) = 1.19V.$$



5- Les courbes i - E de réduction de l'eau en dihydrogène, à $pH = 7$, sont données dans la figure ci-contre, sur une électrode de zinc et sur une électrode de plomb.

- Calculer les surtensions cathodiques du dihydrogène sur chacune des deux électrodes.
- Comparer les deux valeurs trouvées et dites ce qu'on peut conclure d'un point de vue cinétique. $E^\circ(H^+/H_2) = 0.00V$, $P(H_2) = 1 \text{ atm}$

Exercice 23:

L'étain impur (principale impureté Ag) peut être purifié par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte est une solution acide (H_2SO_4 , $pH = 3$), contenant du sulfate stanneux $SnSO_4$ à 0.01 mol.l^{-1} .

En solution aqueuse, les ions sulfate sont électro-inertes. La cathode est une feuille mince d'étain pur. L'anode est un barreau d'étain brut (impureté Ag) à purifier.

- Écrire toutes les réactions possibles aux électrodes.
- Tracer les courbes intensité-potentiel en tenant compte du pH , des données redox et des surtensions cinétiques.

3- Représenter sur le graphe la tension minimale (U_{min}) d'électrolyse qui permet de la purification et la récupération de l'étain. Justifier alors le nom d'électrolyse à anode soluble, et préciser ce que devient l'impureté Ag contenue dans le barreau brut.

Données :

- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.
- Les couples de l'étain et de l'argent sont rapides ;
- Surtensions cinétiques sur étain : +1 V pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et -1 V pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

Exercice 24:

On réalise un dosage cérimétrique (en utilisant les ions Ce^{4+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) par potentiométrie d'une solution d'ions Fe^{2+} . Le volume initial de la solution à titrer est de 100 ml. Les résultats du dosage indiquent que le volume équivalent de la solution titrante est de 25 ml.

- 1- Quelle sont les principaux conditions pour qu'une réaction d'oxydoréduction soit utilisées dans un dosage potentiométrique ?
- 2- Ecrire la réaction de dosage.
- 3- Faire un tableau d'avancement de ce dosage en fonction des nombres de moles des espèces présentes dans la solution.
- 4- Calculer le potentiel E mesuré à l'électrode de travail (en utilisant l'expression de $E = f(V)$) pour :
 - $V = 5 \text{ mL}$ (Avant l'équivalence).
 - $V = V_{eq}$ (A l'équivalence).
 - $V = 35 \text{ mL}$ (Après l'équivalence).

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.7 \text{ V}$.

Exercice 25:

En utilisant une électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl nous réalisons un dosage potentiométrique d'une solution d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ($\text{pH} = 1$) par une solution de permanganate de potassium à 0.1 mol.L^{-1} . Le volume initial de la solution à

titrer est de 100 mL. Les résultats du dosage indiquent que le volume équivalent de KMnO_4 égale à 35 mL.

- 1- Ecrire la réaction du dosage.
- 2- Cette réaction est-elle totale ou pas ? Justifier.
- 3- Calculer la concentration inconnue de l'acide oxalique.
- 4- Ecrire les différentes expressions de E mesuré à l'électrode de travail au cours du dosage en fonction des concentrations des espèces présentes en solution.
- 5- Faire un tableau d'avancement de ce dosage en fonction des nombres de moles des espèces présentes dans la solution.

Données : $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0.48 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.197 \text{ V}$.

Exercice 26:

On réalise un dosage potentiométrique d'une solution d'ions Fe^{2+} par une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à $1.66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une électrode de platine et une électrode de référence au calomel ont été utilisées dans cette technique. Pour commencer le dosage on a introduit dans un bécher de 250 mL :

(10 mL de la solution d'ions Fe^{2+} + 50 mL d'eau + 10 mL d'acide sulfurique concentré)

Les résultats du dosage donnent un volume équivalent de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ égale à 19.63 mL.

- 1- Donner une représentation schématique de la pile constituant ce système électrochimique avant le commencement du dosage.
- 2- Ecrire la réaction qui a lieu au cours du dosage.
- 3- En utilisant le V_{eq} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, calculer la concentration inconnue de la solution d'ions Fe^{2+} .
- 4- Comment est reliée la différence de potentiel U mesurée aux concentrations des espèces présentes en solution ?
- 5- En admettant que le pH soit constamment égal à 0, déterminer U , la d.d.p. mesurée entre les électrodes, en fonction du volume de dichromate versé (donner l'expression de $U = f(V)$) :

- Avant l'équivalence : calculer U à $V = 1 \text{ mL}$, 10 mL et 18 mL ;
 - A l'équivalence : calculer U à V_{eq} .
 - Au-delà de l'équivalence : calculer U à $V = 21 \text{ mL}$, 25 mL et 30 mL .
- 6- Tracer la courbe $U = f(V)$ en respectant les échelles suivantes : 5 cm pour 10 mL en abscisse; 1 cm pour 0.1 volt en ordonnée.

Données :

A 25°C : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$; $E_{\text{ECS}} = 0.244 \text{ V}$.

Exercice 27:

1- Une électrode à goutte de mercure est réglée de telle sorte qu'une goutte tombe toutes les 4s ($\tau = 4\text{s}$). La masse de mercure correspondant à 20 gouttes est de 0.16 g.

- a) Calculer le débit massique moyen de mercure en mg/s.
- b) En admettant que ce débit est proportionnel à la hauteur de mercure dans le réservoir, que deviendrait la durée de vie des gouttes si la hauteur de mercure est multipliée par 3 ?

2- Calculer la moyenne du courant de diffusion i_D pour l'ion Pb^{++} à la concentration de 10^{-3} M dans $\text{KCl } 0.1\text{M}$. Données : $m = 2 \times 10^{-3} \text{ g.s}^{-1}$; $t = 4 \text{ s}$; $D = 8.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Exercice 28:

On fait analyser par coulométrie indirecte (à potentiel constant) une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Cette analyse permet de produire de la diiode I_2 qui oxydera ensuite le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en tétrathionate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$).

- Calculer la quantité d'électricité qu'il faut faire passer à travers la cellule d'électrolyse pour produire une quantité d' I_2 juste suffisante pour oxyder 100 mL d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 29:

On analyse par coulométrie une solution des ions chlorure (Cl^-). L'électrode de travail utilisée est une électrode en argent (Ag). Au cours de l'analyse il se forme un précipité blanc.

- 1- Quel est la formule chimique du précipité formé.
- 2- Ecrire les réactions mise en jeu et indiquer le type de chaque réaction.
- 3- Quel type de coulométrie est utilisé dans cette analyse ? Justifier.
- 4- En appliquant une intensité de courant (I) de 0.02 A, on trouve que la formation du précipité blanc se termine dans une minute. Calculer la concentration des ions Cl^- sachant que le volume de la solution dosée est de 100 ml.

Données : $Cl = 35.5$, $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

*Références
bibliographiques*

- [1] **Francis Rouessac.,** Annick Rouessac, Analyse Chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^e édition, 2004, Dunod, Paris.
- [2] **Boudouaia Nacer,** Chimie Analytique (Les méthodes de dosage), Polycopié de cours, 2020/2021, Université de Sidi Bel Abbès.
- [3] **Jean-Louis Burgot,** Méthodes électrochimiques d'analyse, 2012, Lavoisier SAS, Paris.
- [4] **Selloum Djamel,** Électrochimie, Polycopié de cours, 2020/2021, Université Kasdi Merbah d'Ouargla.
- [5] **Paul Arnaud,** Exercices Résolus de Chimie Physique, 3^e Edition, 2008, Dunod, Paris.
- [6] **Stéphane Bach., François Buet., Gisèle Volet,** CAPES de Sciences physiques : TOME 2 – Chimie cours et exercices, 3^e Edition, 2004, Editions Belin, Paris.
- [7] **Simon Beaumont,** Tous les exercices de chimie MP-PSI-PT, 2008, Dunod, Paris.
- [8] **G. Barral., B. LE Gorrec., C. Montella,** Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques : Cours et exercices, Polycopié de cours, 2003, PolyTech de Grenoble.
- [9] **Paul-Louis Fabre., Olivier Reynes,** Electrochimie : Résumés de cours et exercices corrigés, 2013, Ellipses, Paris.
- [10] **Moulay Rachid Laamari,** Cours d'électrochimie SMC, 2015, Université Cadi Ayyad de Marrakech.
- [11] **Lanez Touhami,** Electrochimie et corrosion, Polycopié de cours, 2008, Université d'El-Oued.
- [12] **Douadi Tahar,** Méthodes Electrochimiques d'analyse (MEA), 2010, Université de Sétif.