



## C) Coulométrie

Principe: dét. q<sup>te</sup> d'électricité mise en jeu au cours d'une réact électrolyt.

Engé, électrolyse à pot<sup>o</sup> ou intensité contr<sup>o</sup>

Rq: - il faut rdt en courant de 100%.

→ utilisat Loi de Faraday:  $n = \frac{Q}{zF}$

\* Coulométrie directe à pot<sup>o</sup> contrôlé (Piomandre p 156-160)

\* Coulométrie directe à intensité contr<sup>o</sup> (Piomandre p 160-162)

\* Titrages coulométriques (ex: BUP)

## D) Electrogravimétrie (Piomandre p 164-166)

= dépôt d'un métal / oxyde / sel sur électrode → peser de l'électrode avant et après → q<sup>te</sup> mét<sup>l</sup> formée.

## II) Méthodes stationnaires ( $\tau_{diff} \ll \tau_{obs} \approx \frac{\delta^2}{D} \ll \frac{RT}{Fv}$ ) (Piomandre chap 9)

### A) Voltampérométrie stat<sup>o</sup> sur électrode solide

→ électrode disque tournant →  $\delta$  suit Loi de Levich → dét<sup>o</sup> coeff de diff<sup>o</sup>

→ ultramicroélectrode → p<sup>te</sup> aire → nano-courant → fl<sup>o</sup> chute ohm → travail de milieu résistif possible sans électrolyte supp.

### B) Méthode polarographique (Piomandre, Bard chap 7, T.I.)

= utilisat électrode à goutte de Hg.

### C) Utilisations et intérêts (ex?.)

→ facile à mettre en œuvre et à interpréter.

→ analyse méca réact<sup>o</sup>.

→ dosages de cations métalliques

### III) Méthodes transitoires ( $\tau_{diff} \ll \tau_{ob}$ ) (Riordan chap 10 + Bard chap 5 et 6)

#### A) Chronoampérométrie

⇒ on impose à un syst. non agité un échelon de pot<sup>o</sup> à  $t=0$  du pot<sup>o</sup> d'éq  $E_{ox}$  à un pot<sup>o</sup>  $E$  ce qui nous donne un chronoampérogramme ( $i=f(t)$ ).

Equat du courant modélisée par Equation de Cottrell :

$$i(t) = \pm nFA c_o \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

⇒ accès au coeff de diff  $D$ .

Rq: - aux tps courts → courant lim par polarisat<sup>o</sup> électrodes (pheno double couche...)

- aux tps longs → courant non nul car couche de diff<sup>o</sup> ne s'étend pas indéfin<sup>o</sup> à cause de la convect<sup>o</sup> naturelle.

- Méthode suivant p<sup>o</sup>da → interprétat<sup>o</sup> range de pot<sup>o</sup> à succession d'échelon de pot<sup>o</sup>.

#### B) Voltampérométrie cyclique

graphs: Girault chap 10

(J. Chem. Educ) (Bard p239)  
-260

= on applique à un syst non agité une rampe de pot<sup>o</sup> à une vitesse de balayage  $v$ , partant d'un pot<sup>o</sup> d'abandon  $E_i$  et allant jus<sup>o</sup> pot<sup>o</sup>  $E_f$  assez élevé pour avoir réact<sup>o</sup> à l'électrode puis on revient à  $E_i$  → courbe  $i=f(E)$  = voltampérogramme.

\* Infl de la  $[O]_o$  à l'électrode:  $+E \uparrow$ , + cinét<sup>o</sup> transf charge rapide → + consommation esp

à l'électrode  $\rightarrow \frac{[Red]_o - [Red]_s}{\delta} \rightarrow i \uparrow$

\* Infl. de l'ép. de couche de diff:  $\uparrow$  cinét<sup>o</sup> → diffusion plus suffisante →  $\delta \uparrow \rightarrow i \downarrow$ .

⚠ Au pic de courant:  $[O]_{sp}$  électrode à électrode  $\neq 0$  (mais gdt de  $[O]_o$  max).  
(les profils de concentrat<sup>o</sup> à  $\neq E$  cf J. Chem. Educ)

\* Cas syst rapide: → courant de pic suit équat de Randles-Sevcik ( $i_p \propto \sqrt{vD}$ )  
(Bard p242)

$$\rightarrow \text{pot}^o \text{ de pic: } E_p = E_{1/2} + \frac{28,5}{n} \rightarrow \Delta E_p = \frac{57}{n} \quad (\text{ne dépend pas de } v)$$

→ présence pt isolect<sup>o</sup> vérifiant  $i(E_{isolect}) = 0$  ( $\neq v$ ).

\* Cas syst. lents:  $\rightarrow i_p$  ne suit pas équation de Randles-Sevcik (mais  $i_p \propto \sqrt{v}$ )

$\rightarrow E_p$  dépend de  $v$ .

\* Applications:  $\rightarrow$  dét° réversibilité du transfert  $e^-$ .

$\rightarrow$  accès aux grandeurs caract syst rapide  $\rightarrow D, E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$ .

$\rightarrow$  Étude de mécanismes réact<sup>o</sup>:  $EC_n, EC_i$  ou réact  $X_f$  rapide ou

lente/transf  $e^-$  (Révisé chap 13)

c) Autres méthodes transitoires (Révisé p 211-215)

\* Chronopotentiom. à courant cott

\* Chronoamp. à dble saut