

LC 8 : Méthodes stationnaires en électrochimie

Elément imposé : électrode tournante, ultramicroélectrode, polarographie, courbes i/E

Niveau : L3

Biblio : - Electrochimie, concepts et applications, Miomandre (chap 6 et 9)

- Cours Martin Verot
- Electrochemical methods, Bard (Chap 7 et 9)
- T.I. Polarographie (p2135 v1)
- 40 expériences illustrées, Martinand-Lurin, Grüber
- Porteu de Buchère
- L'indispensable en électrochimie, Bertagna

Pré-requis : - Oxydo-réduction (L1)

- Electrochimie : électrodes, régime transitoire et stationnaire, courbes i/E, modèle conducto-convectif de Nernst, surtensions (L2)
- Diffusion (L2)
-

Intro péda :

Intro :

Rappeler différence entre régime transitoire et stationnaire ; exprimer les différents temps caractéristiques $\tau_{diff} \ll \tau_{ds}$ soit $\delta^2/D \ll RT/Fv$.

I) Mise en œuvre de méthodes stationnaires

A) Avec des électrodes solides

→ électrode tournante : présentation des électrodes tournante ; épaisseur couche diffusion stationnaire dépend de la vitesse de rotation de l'électrode (équation de Levich) (Miomandre p. 170-172; Bard p.348-353), utilisé pour déterminer un coefficient de diffusion d'une espèce

→ ultramicroélectrode (cf Miomandre p. 173-174; Bard p. 180-184) : dimension micrométrique (environ 10 μ m), régime stationnaire pour une large gamme de vitesse (schéma couche de diffusion <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00621111/document> p. 39), loi suivi par courant, courant très faible (nA) → chute ohmique limitée → milieux plus résistif accessibles (ex travail en milieu bio)

B) Par polarographie

(cf TI ; Miomandre p. 175-189 ; Bard chap 7, l'indispensable fiche 20)

→ Découverte en 1922 par J. Heyrovsky, consiste à réduire un cation métallique sur cathode à goutte de mercure (EGM) → *polarographie* = techniques voltampérométriques utilisant une électrode à goutte de mercure

→ Schéma du dispositif (montage à 3 électrodes) et allure courbes (cf Miomandre ou Bard)

→ Avantage : goutte toujours renouvelée → pas d'irrégularité de surface, domaine d'électroactivité des solutions aqueuses étendues du côté cathodique (car Hg inhibe réduction de l'eau en H₂ ; TI p.9)

→ Inconvénient : aire pas constante, vapeur toxique, domaine d'électroactivité réduit (cf TI p. 8),

courant capacitif important avec polarographie normale → polarographie impulsionnelle

→ Composé caractérisé par $E^{1/2}$ (car forme amalgame avec Hg) et palier d'intensité dépend de la concentration : équation de Ilkovic (cf l'indispensable)

→ polarographie impulsionnelle (années 60 par Barker) = superposition d'une impulsion de faible amplitude et de courte durée à la tension entre l'E/GM et réf juste avant que goutte tombe (2 type de polarographie impulsionnelle cf Miomandre p. 184)

→ dosage de cations métalliques par polarographie impulsionnelle (cf Miomandre p. 192)

II) Courbes $i=f(E)$

A) Obtention des courbes et détermination des surtensions

→ Rappel courbes i/E (tracé, forme, palier de diffusion, système lent/rapide)

→ Schéma montage

→ Détermination de la surtension des couples de l'eau sur différentes électrodes (cf Porteu de Buchère p. 191 ?)

B) Détermination du coefficient de diffusion

→ Rappel loi de Levich

→ Schéma montage avec électrode tournante

→ ex couple ferrocyanure/ferricyanure (Grüber p. 103)

C) Compréhension des courbes de titrages (en fonction du temps, de l'élément imposé)
(cf Miomandre chap 8 ; cours M.Vérot p. 49)

→ Courbes i/E pour différents volume de solution titrante ajoutée

→ Explication de quelques courbes de titrages

Ccl

Ouv : méthodes transitoires