

Méthodes d'analyse stationnaires

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 2 juillet 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clés : voltampérométrie stationnaire, électrode à disque tournant, ultramicro-électrode, polarographie, électrode à gouttes de mercure tombantes.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Oxydoréduction en solution aqueuse [L1]
- Dosages (par étalonnage, par la méthode des ajouts dosés) [L1]
- Courbes intensité-potentiel (courant limite de diffusion, potentiel de demi-vague, mur du solvant, montage à trois électrodes) [L2]
- Cinétique électrochimique (transport de masse limitant, transfert électronique limitant, modèle convecto-diffusif de Nernst) [L3]

Bibliographie :

- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : **]
- Martinand-Lurin et Grüber, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique* [Niveau : *]
- Skoog, *Chimie analytique* [Niveau : **]

Plan proposé

I - La voltampérométrie stationnaire	1
A/ Principe général	1
B/ Electrode à disque tournant	2
C/ Ultramicroélectrode	4
II - Polarographie	4
A/ Principe de la technique	5
B/ Etude d'un polarogramme	5

Introduction pédagogique

Le présent cours s'inscrit dans une séquence sur l'électrochimie. Il présente plus rigoureusement l'obtention expérimentale des courbes intensité-potential que ce qui a été vu en L2 et introduit une nouvelle technique d'analyse : la polarographie. Il nécessite une bonne connaissance de l'électrochimie, notamment de la cinétique de ces réactions.

Les démonstrations des expressions des courants limites de diffusion ne seront pas faites dans ce cours.

Difficulté : comprendre en quoi les différentes techniques imposent bien un régime stationnaire dans la couche de diffusion.

Exemples de TP : tracé de courbes intensité-potential pour déterminer un coefficient de diffusion ou dans le cadre d'un dosage.

Introduction

La cinétique d'une réaction électrochimique est limitée par deux phénomènes : le transfert électronique et le transport de matière (la diffusion). On peut chercher à se placer dans le cadre de la diffusion limitante, et plus précisément dans le modèle convectodiffusif de Nernst pour obtenir une expression simple du courant limite de diffusion :

$$|i_{lim}| = n\mathcal{F}A\frac{D}{\delta}c_{\infty} \quad (1)$$

On se place alors en **régime stationnaire** : la convection permet d'apporter suffisamment vite les espèces à l'entrée de la couche de diffusion pour que le gradient de concentration dans cette couche soit constant (la diffusion seule aurait été trop lente pour le permettre). Les méthodes d'analyse électrochimique stationnaires permettent ainsi de doser des espèces électroactives ou de déterminer des constantes physiques caractéristiques de ces espèces.

Objectifs – Décrire le principe de la voltampérométrie stationnaire et de la polarographie.

I - La voltampérométrie stationnaire

A/ Principe général

La voltampérométrie stationnaire est le tracé des courbes intensité-potential en régime potential. Un potentiostat applique une rampe de potentiels (croissants ou décroissants) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et il mesure le courant qui traverse l'électrode de travail. On utilise ainsi un montage à trois électrodes pour ne pas que du courant circule dans l'électrode de référence.

Pour obtenir un régime stationnaire, il faut créer un mouvement de convection dans la solution. Cependant, si l'on agite la solution avec un barreau aimanté, on risque d'apporter des bulles au niveau des électrodes, ce qui romperait le contact entre le circuit et la solution. En outre, une convection erratique créée par un barreau aimanté

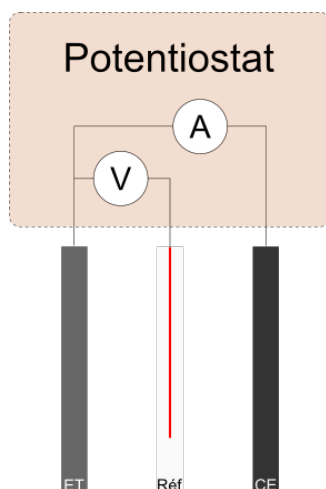


Figure 1 – Montage à trois électrode.

ET : électrode de travail ; Réf : électrode de référence ; CE : contre électrode.

de favoriserait pas une reproductibilité des mesures (les courants de diffusion étant très dépendant de la nature de la convection).

B/ Electrode à disque tournant

Une première stratégie pour obtenir un régime stationnaire est de faire tourner l'électrode de travail. Sa rotation entraîne un mouvement de convection qui renouvelle les espèces au niveau de la couche de diffusion.

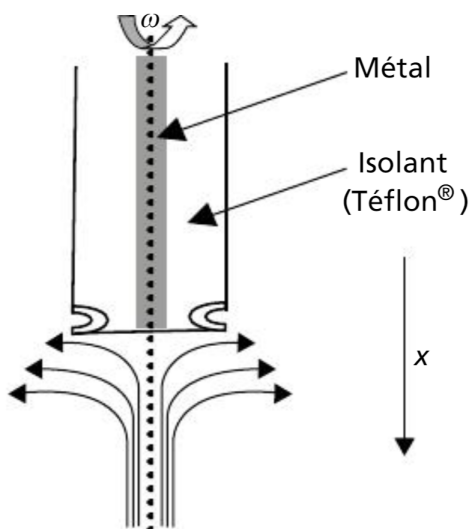


Figure 2 – Schéma d'une électrode à disque tournant (**Source** : Miomandre (p. 155)).

Le diamètre de l'électrode de métal est de 1 à 2 mm et l'électrode tournante tourne à une vitesse angulaire ω .

On peut alors exprimer l'épaisseur de la couche de diffusion pour cette électrode, en faisant deux hypothèses :

- la diffusion est perpendiculaire à l'électrode et semi-infinie : le diamètre du disque métallique est petit devant celui de la gaine isolante ;
- l'écoulement est laminaire dans la couche de diffusion.

Définition – Equation de Levich :

$$\delta = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \quad (2)$$

où ν est la viscosité cinématique de la solution et D le coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

On obtient alors une expression du courant limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation du disque :

$$|i_{lim}| = 0,62 nFA \omega^{1/2} \nu^{-1/6} D^{2/3} c_{\infty} \quad (3)$$

Exemple – Tracé des courbes intensité-potentiel du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pour différentes vitesses angulaires de l'électrode de travail.

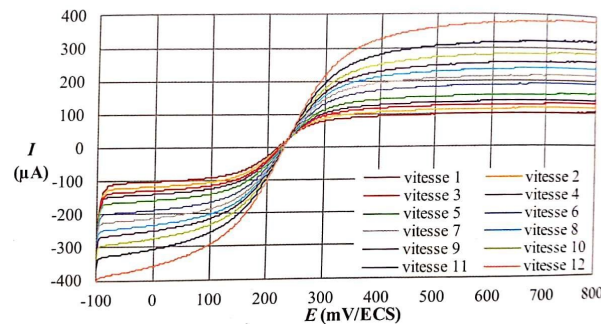


Figure 3 – Courbes intensité-potentiel d'une solution contenant un mélange équimolaire de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (concentration constante) pour différentes vitesses angulaires de l'électrode tournante (**Source** : Martinand-Lurin (p. 106)).

Si l'on trace le courant limite de diffusion en fonction de la racine de la vitesse angulaire, on trouve une relation affine

On peut alors obtenir les valeurs des coefficients de diffusion des deux espèces électroactives : $D_{ox} = 5,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{red} = 5,27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Les valeurs tabulées sont : $D_{ox,tab} = 8,96 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{red,tab} = 7,35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. On retrouve ainsi le bon ordre de grandeur, mais l'écart entre les valeurs expérimentales et tabulées peut s'expliquer par le fait que le coefficient de diffusion d'une espèce dépend de la viscosité, de la force ionique et de l'électrolyte-support de la solution, ce que l'on ne peut vérifier ici.

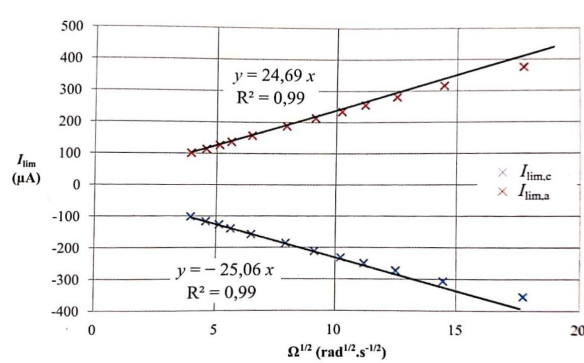


Figure 4 – Tracé de la fonction $i_{lim} = f(\sqrt{\omega})$ pour les courants anodique (en rouge) et cathodique (en bleu) (Source : Martinand-Lurin (p. 113)).

C/ Ultramicroélectrode

Une autre stratégie pour imposer un régime stationnaire est l'utilisation d'une électrode dont le disque est de taille micrométrique. On parle d'**ultramicroélectrode**.

Remarque – Les électrodes de taille millimétrique sont appelées microélectrodes. Attention aux confusions !

Dans ce cas, on ne crée aucun mouvement de convection. Le régime stationnaire est dû au fait que le régime de diffusion au niveau du disque est hémisphérique et non planaire, car la taille du disque est très petite. On peut montrer que la distance caractéristique de la diffusion hémisphérique est le rayon du disque r_0 , tandis que pour la diffusion planaire il s'agit de \sqrt{Dt} . Si on utilise une ultramicroélectrode, la couche de diffusion est alors égale à r_0 et est donc indépendante du temps.

On peut alors exprimer le courant limite de diffusion, sachant que $A = \pi r_0^2$:

$$|i_{lim}| = n\mathcal{F}r_0Dc_\infty \quad (4)$$

Cette expression n'est valable que pour des vitesses de balayage en potentiel v pas trop élevées :

$$v \ll \frac{RT}{n\mathcal{F}} \frac{D}{r_0^2} \quad (5)$$

Plus le diamètre du disque de l'électrode sera petit, plus on pourra balayer vite en potentiel tout en restant en régime stationnaire.

Les ultramicroélectrodes ont été mises au point afin de sonder les espèces électroactives dans le milieu biologique, d'où la nécessité de miniaturiser l'électrode. L'intérêt de ce dispositif est qu'il est très sensible aux faibles courants (de l'ordre du nanoampère) observés dans le vivant tout en étant moins sensible à la chute ohmique (proportionnelle au courant). Les ultramicroélectrodes ont ainsi permis de sonder les espèces chimiques émises par une cellule à la suite d'un stress oxydatif pour mieux comprendre son mécanisme.

II - Polarographie

La polarographie est la première technique de voltampérométrie qui fut mise au point, en 1922 par Heyrovsky. Elle est aujourd'hui de moins en moins utilisée du fait de l'utilisation de mercure liquide.

A/ Principe de la technique

La technique de polarographie peut être déroutante pour plusieurs raisons. Tout d'abord, on utilise une électrode à gouttes de mercure, donc liquide.

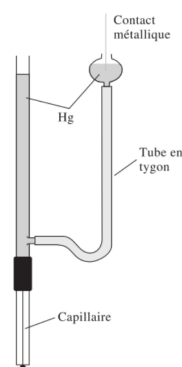


Figure 5 – Electrode à gouttes de mercure tombantes (Source : Skoog (p. 671)).

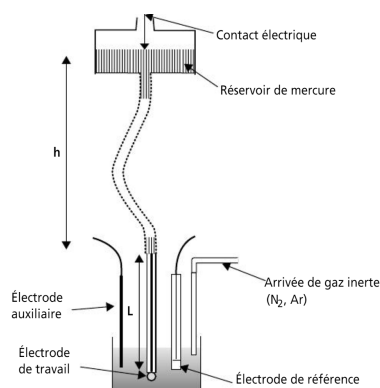


Figure 6 – Montage de polarographie (Source : Miomandre (p. 161)).

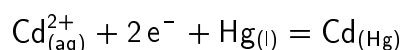
Le potentiostat impose de nouveau un potentiel entre l'électrode à gouttes de mercure et l'électrode de référence et mesure le courant qui traverse la première. Puisque la surface de la goutte de mercure s'oxyde peu à peu au cours de la mesure, elle est régulièrement renouvelée par chute de la goutte. Les mesures sur ce dispositif sont ainsi très reproductibles. Néanmoins, la goutte de mercure voit son rayon croître au cours de la mesure jusqu'à tomber. Cela fait varier l'expression du courant capacitif et entraîne donc des oscillations dans la mesure du courant. En outre, le mercure crée des amalgames avec les métaux. On accède donc au potentiel standard du couple $M^{n+}/M_{(Hg)}$, et non à celui du couple $M^{n+}/M_{(s)}$.

La polarographie est très adaptée à l'étude des potentiels négatifs. Elle est cependant plus limitée qu'en solution aqueuse par le mur du solvant anodique (les potentiels du couple de l'eau sont décalés d'environ 1 V vers les potentiels négatifs).

La méthode ne fait intervenir aucun mouvement de convection, on ne considère que la diffusion. Les espèces dans la couche de diffusion sont renouvelées périodiquement lorsque les gouttes tombent, ce qui assure un régime stationnaire.

B/ Etude d'un polarogramme

Considérons la réduction du cadmium :



On peut tracer le polarogramme associé à cette réduction, c'est-à-dire l'évolution du courant traversant l'électrode de travail lorsqu'une rampe de potentiel est imposée entre elle et l'électrode de référence.

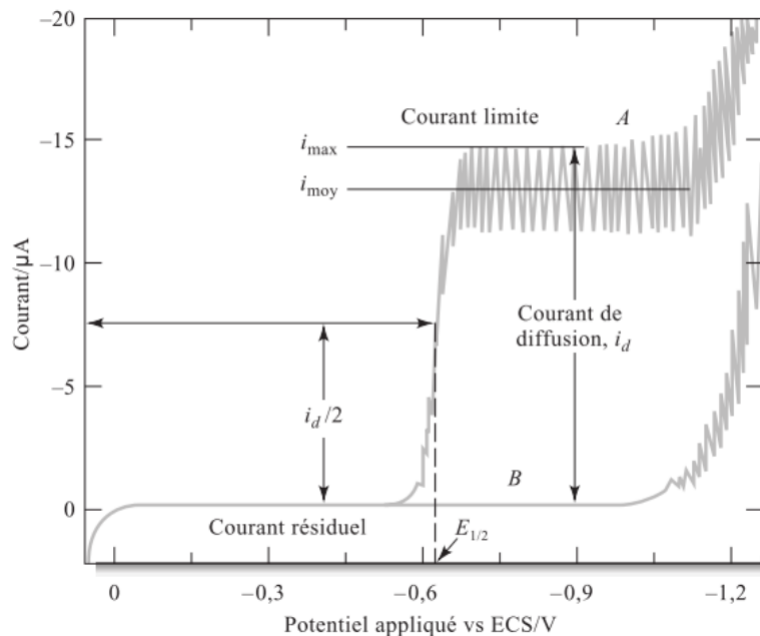


Figure 7 – Polarogrammes d'une solution à 5×10^{-4} M en Cd^{2+} et 1 M en HCl (A) et d'une solution à 1 M en HCl (B) (Source : Skoog (p. 685)).

Remarque – Le polarogramme est tracé en conventions américaines !

Il est important de mesurer le polarogramme de l'électrolyte support pour déterminer le courant résiduel et le soustraire à celui obtenu au cours de la mesure. La courbe est assez semblable aux courbes courant-potential obtenues précédemment. On peut mesurer un courant de diffusion (généralement plus faible de plusieurs ordres de grandeurs que ceux obtenus avec la précédente méthode). Les oscillations de la courbe sont dues à la croissance puis à la chute des gouttes de mercure. On considère que le courant de diffusion est mesuré entre le maximum du palier de la courbe expérimentale et le courant résiduel.

Le courant de diffusion est de nouveau proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive (ici Cd^{2+}).

Définition – Equation d'Ilkovic : expression du courant maximal de polarographie (en μA)

$$(i_d)_{max} = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c_{\infty} \quad (6)$$

ici, $n = 2$, m est le débit massique du mercure dans le capillaire (mg/s), t la durée de vie de la goutte et D est exprimé en cm^2/s et c_{∞} en mM.

La polarographie peut ainsi servir à doser des cations métalliques, soit par étalonnage, soit par la méthode des ajouts dosés.

Conclusion

On vient de présenter deux techniques stationnaires d'analyse en électrochimie, qui permettent de déterminer des grandeurs physiques (coefficient de diffusion) ou de doser des espèces électroactives à partir de la mesure du courant limite de diffusion.

Plusieurs stratégies permettent d'obtenir un régime stationnaire : utiliser une électrode de travail tournante (agiter la solution ne serait pas satisfaisant car pourrait apporter des bulles sur les disques des électrodes), utiliser un électrode dont le disque est de taille micrométrique (ultramicroélectrode) ou renouveler les espèces dans la couche de diffusion en changeant la surface de l'électrode (électrode à gouttes de mercure tombantes).

Par la suite, on pourra présenter des méthodes d'analyse non stationnaires, qui permettent également de déterminer des grandeurs physiques du système, mais aussi de déterminer des mécanismes réactionnels faisant intervenir des espèces électroactives (voir le cours "Méthodes d'analyse non stationnaire").