

LC 8 : MÉTHODE D'ANALYSE STATIONNAIRE

Introduction Pédagogique

Bibliographie

1. Miomandre
2. Skoog

Niveau : L3

Prérequis :

1. Titrage : principe L1
2. Courbes intensité potentiel L2
3. Systèmes rapides/systèmes lents L2
4. Titrage potentiométrique L2
5. Coefficient de diffusion L2

Objectifs :

1. Présenter les différentes techniques d'analyse électrochimique en régime stationnaire

Difficultés :

1. Nécessité d'avoir un certain recul sur les courbes i/E : on devra bien prendre le temps d'analyser ces courbes dans la présentation des différentes méthodes de titrage.

TD :

1. Analyse documentaire : polarographie

TP :

1. Titrage ampérométrique

Table des matières

1	Introduction	2
2	Dosage d'espèce électroactive : titrage électrochimique	2
2.1	Titrage potentiométrique à courant imposé	2
2.2	Titrage ampérométrique	3
3	Détermination de constantes physiques : voltampérométrie stationnaire	3
3.1	Principe	3
3.2	Électrode à disque tournant	3
3.3	Ultramicroélectrode	4
4	Conclusion	5

1 Introduction

Méthode d'analyse stationnaire :

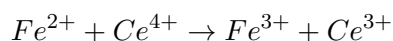
Dans ce cours, on considérera que le gradient de concentration au sein de la couche de diffusion est constant : les transports conducto-convectif sont suffisamment rapide pour ne pas être limité par le transport de matière. Le régime permanent est alors atteint à tout instant. Ces méthodes permettent de doser des espèces électroactives ou bien remonter à des constantes physiques

2 Dosage d'espèce électroactive : titrage électrochimique

Bien projeter les courbes i/E pour chaque type de titrage

2.1 Titration potentiométrique à courant imposé

Exemple : titrage des ions fer II par les ions cérium IV.



Rappel : on a vu l'an dernier les titrages potentiométrique à courant nul. On regarde l'évolution du potentiel de la solution en fonction du volume de solution titrante ajouté.

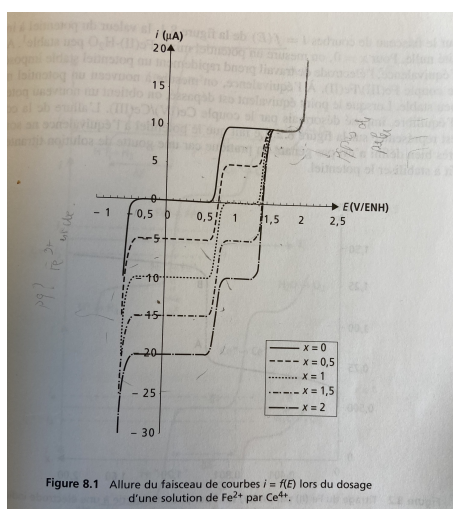


Figure 8.1 Allure du faisceau de courbes $i = f(E)$ lors du dosage d'une solution de Fe^{2+} par Ce^{4+} .

FIGURE 1 – Evolution des courbes intensité potentiel au cours du titrage des ions fer par les ions cerium

Problème : à l'équivalence, le potentiel d'équilibre est mal défini : on peut avoir des problèmes de précision de la mesure. De plus, cette méthode est peu efficace pour titrer des couples lents.

Pour résoudre ce problème, on impose un courant fixe : chacune des électrode se place alors au potentiel que lui dicte la courbe intensité potentiel. On a alors une différence de potentiel bien déterminée à tout instant du titrage par les courbes i/E . Attention, l'intensité imposée doit être très faible, de l'ordre du μA , pour ne pas électrolyser la solution de manière significative, ce qui fausserait le titrage.

Montage : On utilise un montage à 2 électrodes de platines reliée à un générateur de courant. On mesure la différence de potentiel entre les 2 électrodes au cours du titrage.

courbes i/E dans le Miomandre p 147

- $V=0$: ΔE élevé
- $0 < V < V_{eq}$: ΔE est faible
- $V = V_{eq}$: ΔE est élevé
- $V > V_{eq}$: ΔE est faible de nouveau

En pratique, on regarde la courbe $E=f(V)$ qui présente un maximum à l'équivalence : on a alors également une meilleure précision sur la détection de l'équivalence que pour un titrage potentiométrique classique.

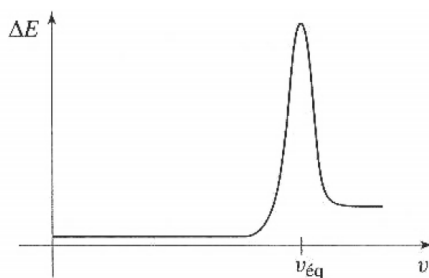


FIGURE 2 – Évolution de la différence de potentiel mesurée en fonction du volume ajouté

2.2 Titration ampérométrique

Ampérométrie à différence de potentiel imposé

Montage : on utilise un montage à deux électrodes : on impose une différence de potentiel fixée et on mesure l'intensité qui parcourt les 2 électrodes. La différence de potentiel est faible, de 20 mV à 150 mV

cf Miomandre + leçon de Manon sur les titrages

3 Détermination de constantes physiques : voltampérométrie stationnaire

3.1 Principe

La voltampérométrie stationnaire correspond au tracé de courbes intensité potentiel en utilisant une électrode de travail dont la géométrie permet d'avoir une expression de l'épaisseur de la couche de diffusion, permettant ainsi de remonter aux coefficients de diffusion de l'espèce électroactive consommée à l'électrode. En pratique, on utilise un montage à 3 électrodes classique, avec un potentiostat qui impose une rampe de potentiel croissant.

Afin de rester en régime stationnaire, on doit avoir un mouvement de convection mais un agitateur magnétique engendrerait un transport de matière à l'électrode difficilement quantifiable, en plus de créer des bulles d'air aux électrodes, rompant alors le contact électrique entre l'électrode et la solution. On doit donc utiliser d'autres sources d'agitation, notamment une **électrode à disque tournant**

3.2 Électrode à disque tournant

En effet, c'est l'électrode elle-même qui apporte un mouvement de convection. En considérant que :

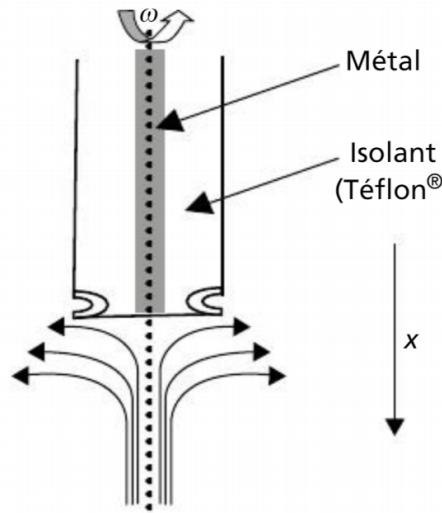


FIGURE 3 – Schéma de l'électrode à disque tournant cf Miomandre p171

- La diffusion se fait perpendiculairement au disque de platine et semi-infinie
- L'écoulement est laminaire

On peut montrer l'équation de de Levich :

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

Le courant limite de diffusion s'écrit alors :

$$i_{lim} = \frac{nFADc_{\infty}}{\delta} \quad (2)$$

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

Applications : cf Gruber p 103 ; électrochimie en régime stationnaire sur mon site.

3.3 Ultramicroélectrode

Les UME permettent l'obtention d'un régime stationnaire : en effet, ces électrodes sont suffisamment petites pour considérer que le régime de diffusion est hémisphérique. Dans ces conditions, le flux de matière s'écrit :

$$J = \pm D(C^S - C^{el}) \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right]$$

Ce qui donne le courant limite (pour $C^{el} = 0$) :

$$i_{lim} = \pm 4\pi r_0^2 nFDC^S \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right]$$

Pour $r_0 \ll \sqrt{\pi Dt}$:

$$i_{lim} = \pm 4\pi nFDr_0C^S$$

Application : électrode peu invasive : application en milieu biologique. De plus la faible surface de l'électrode entraîne des courants faibles, ce qui diminue drastiquement la chute ohmique de la solution étudiée : on peut faire des analyses dans des milieux plus

résistif.

4 Conclusion

Ainsi, nous avons vu quels sont les méthodes stationnaire d'analyse en électrochimie les plus utilisées. Il nous reste à voir la polarographie en TD, au cours d'une analyse documentaire. Si ces méthodes permettent de doser ou de remonter à quelques propriétés physiques d'espèces électroactives l'utilisation de méthode transitoires permettent de d'obtenir des informations supplémentaires, notamment en ce qui concerne les **mécanismes** des réactions chimiques.