



Electrochimie

Electrochimie analytique

Cyrille Alliot

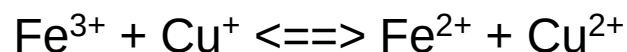
Réactions d'oxydo-réductions



•Echange entre deux espèces

- Capacité d'une des espèces à donner des électrons
- Capacité d'une des espèces à céder des électrons
- Pas de courant généré (pas de déplacement d'électrons)

Exemple :



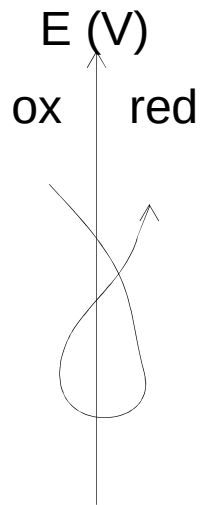
Tout se passe dans la solution

Courant nul

Réactions d'oxydo-réductions

• Ai-je toujours une réaction entre un oxydant et un réducteur présents en solution ?

• Loi du gamma



L'oxydant le plus fort réagit sur le réducteur le plus fort

• Potentiel d'une solution en circuit ouvert : Loi de Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{\ln(10) * RT}{nF} \log \frac{[oxydants]}{[reducteurs]}$$

Définitions générales



.Electrochimie

- Application d'un courant ou un potentiel à l'interface d'électrodes
- Déplacement d'un état d'équilibre
 - Réaction d'oxydation à une électrode
 - Réaction de réduction à l'autre électrode
- Echange d'électrons entre deux électrodes

Définitions générales



.Courant

Flux d'électrons (nbre d'électrons par unité de temps)

.Potentiel

Energie des électrons : notion de capacité à faire une réaction

Capacité d'une espèce à donner difficilement des électrons



Capacité d'une espèce à capter des électrons difficilement

E (V)

Définitions générales



• Electrode :

Conducteur électronique en contact avec un électrolyte ionique

• Electrode de 1ère espèce : métal conducteur au contact d'une solution

– Électrode inattaquable

Electrode platine ou or en contact avec un couple redox (ne sert que de transfert d'électrons)

– Électrode attaquable

le métal de l'électrode participe au couple redox

• Electrode de 2ème espèce : métal recouvert d'un sel avec l'anion du sel en solution



Définitions générales



• Chaînes électrochimiques

2 électrodes séparées par un nombre quelconque d'électrolytes

électrode 1 / électrolyte(s) / électrode 2

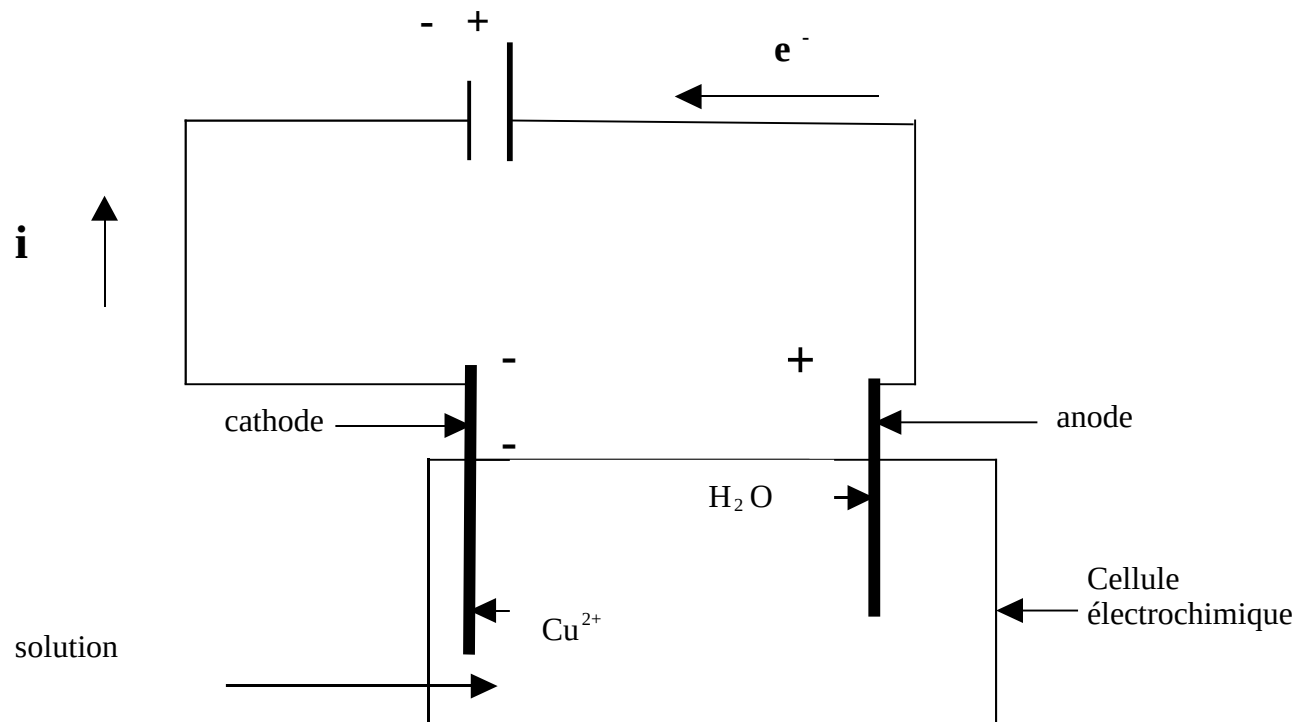
- si $i=0$, le potentiel est imposé par les réactions aux deux électrodes : $E=E_1-E_2$
- si $i \neq 0$, réaction d'oxydation à l'anode
réaction de réduction à la cathode

$$E=E_a-E_c+RI$$

Définitions générales

• Réactions d'électrodes

exemple : $\text{Cu} / \text{CuSO}_4$, $\text{H}_2\text{O} / \text{Pt}$



Définitions générales



• Tension absolue, tension relative

Impossible de mesurer une tension absolue

On ne mesure que des tensions relatives entre deux électrodes

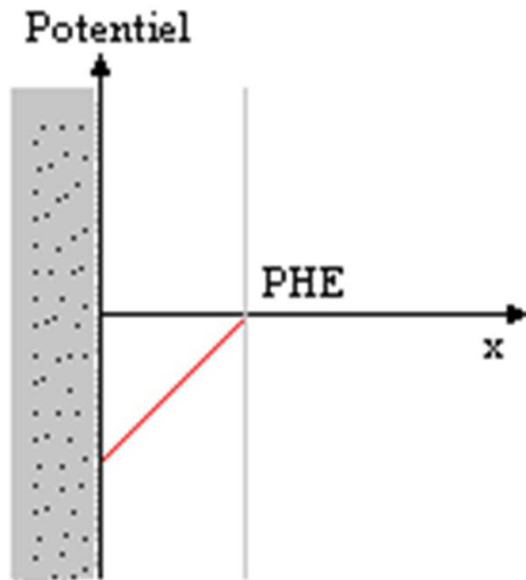
Double couche électrique



- Une métal conducteur plongé dans une solution
 - Électriquement neutre au départ
 - Suite à une réaction électrochimique, porteuse d'électrons
 - ▮ la solution s'organise pour compenser cette charge
- ► Création d'une double couche électrique comparable à un condensateur

Double couche électrique

•Modèle de Helmholtz

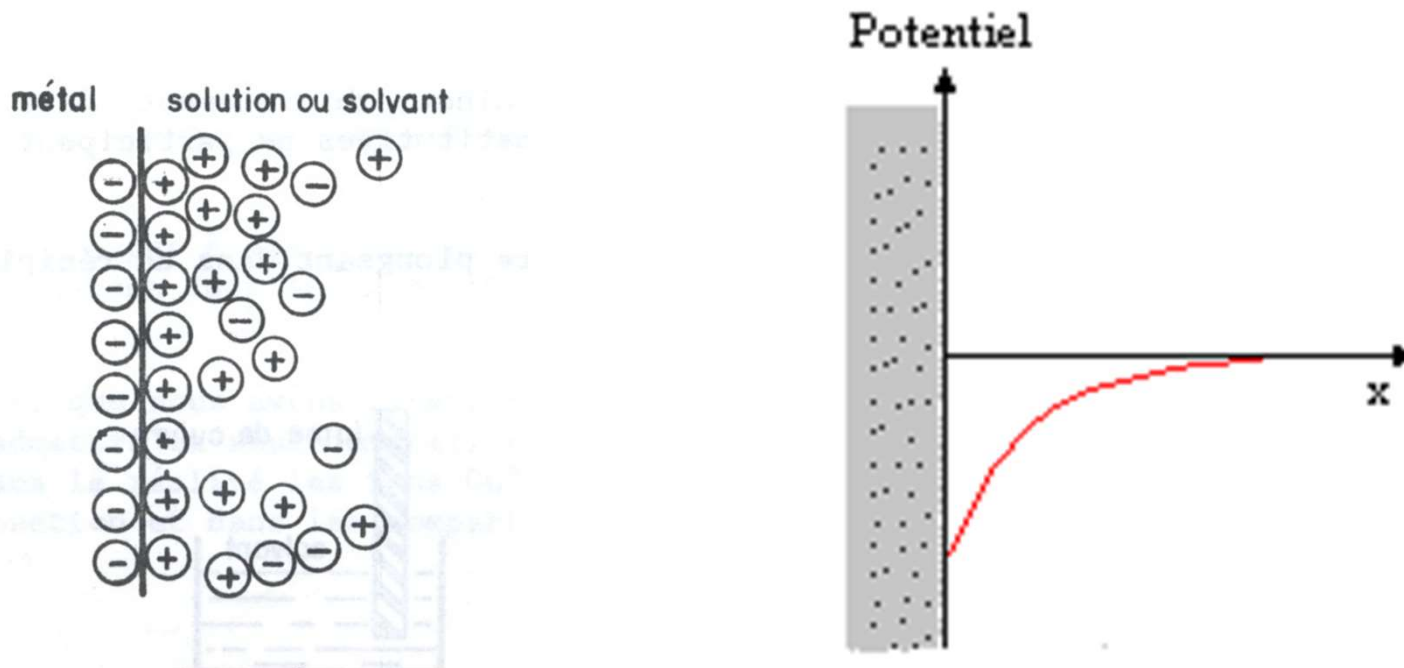


2 plans chargés à une distance d

Comparable à un condensateur

Double couche électrique

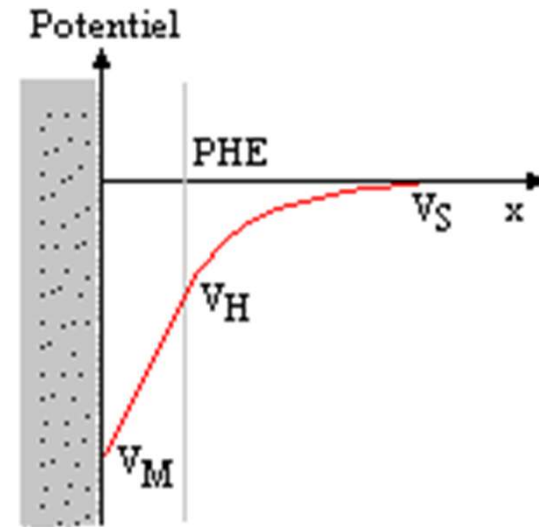
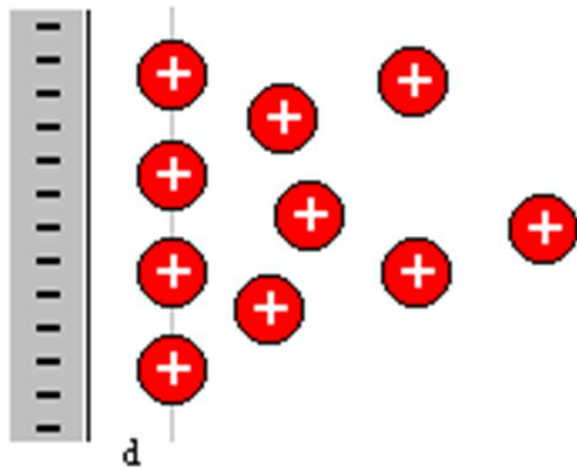
•Modèle de Gouy-Chapman : couche diffuse



Les charges compensant la charge du métal ne sont plus localisées dans la plan de Helmholtz mais sont réparties de façon décroissante avec la distance à l'électrode

Double couche électrique

•Modèle de Stern : double couche + couche diffuse



Distribution linéaire jusqu'au plan de Helmholtz puis décroissance exponentielle

Réactions électrochimiques



- La cellule d'électrolyse est le lieu où se produisent les réactions électrochimiques
 - L'électrolyse met en jeu au moins deux couples redox
 - La réaction se fait dans le sens contraire de la réaction naturelle
 - Besoin d'un courant et d'électrons qui fournissent l'énergie nécessaire à cette réaction

Réactions électrochimiques



- Electrolyseur

- 1 solution ionique + 2 électrodes

- Dès que le courant passe, les électrodes se polarisent

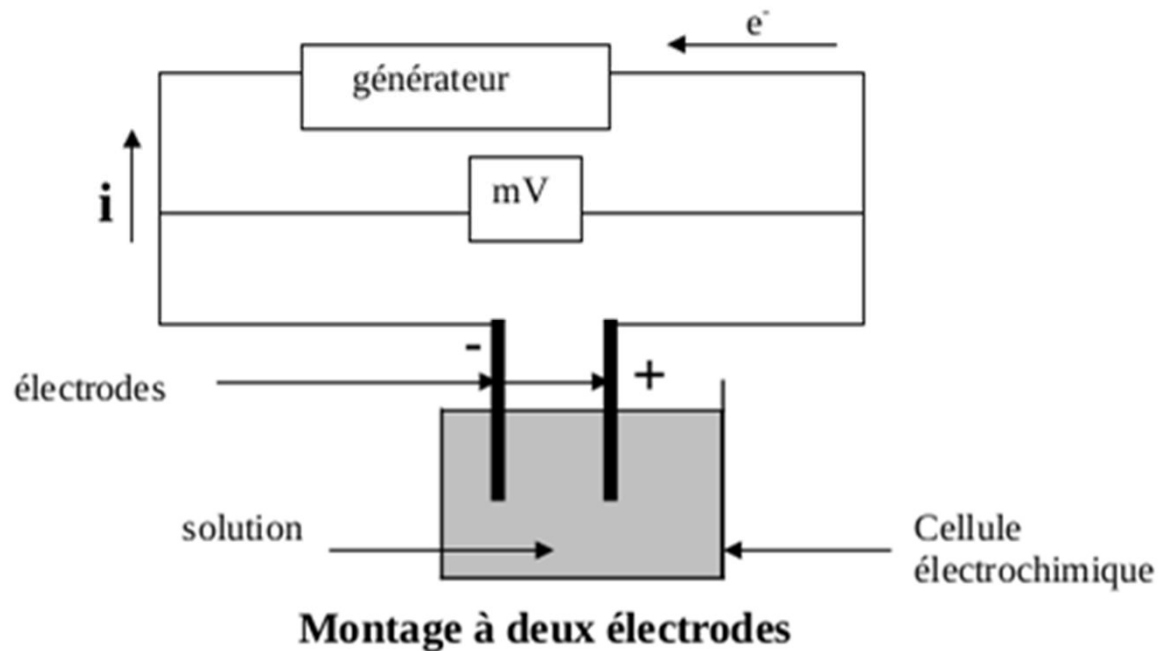
- Anode : les électrons sortent par cette électrode.

-  oxydation du réducteur, reliée à la borne + du générateur

- cathode : les électrons entrent par cette électrode.

-  réduction de l'oxydant, reliée à la borne - du générateur

Réactions électrochimiques



• Attention : ceci n'est pas une pile. Les électrodes sont polarisées par le générateur

• L'électrolyte est le milieu conducteur

- Les anions migrent vers le pôle +
- Les cations migrent vers le pôle -

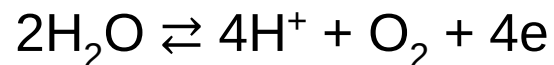
Réactions électrochimiques



•Conditionnement de fonctionnement

- Faraday : pour forcer une réaction, il faut appliquer un potentiel supérieur au potentiel qu'aurait le système pour un fonctionnement en pile

•Exemple : électrolyse de l'eau



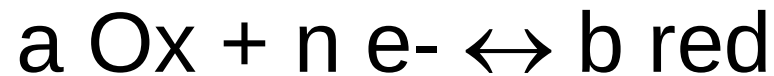
1,23 V / ENH

•Attention :

- Aux cinétiques éventuelles de réaction
- Aux réactions compétitives

Réactions électrochimiques

.Vitesse de réaction



$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[\text{Red}]}{dt} = \frac{-1}{a} \frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_{\text{red}}}{dt}$$

$$v_{\text{red}} = \frac{-1}{n} \frac{dn_e}{dt}$$

$$Q = I \cdot t = nFe$$

$$j = \frac{dq}{dt} = F \frac{dn_e}{dt}$$

$$j = I/S$$

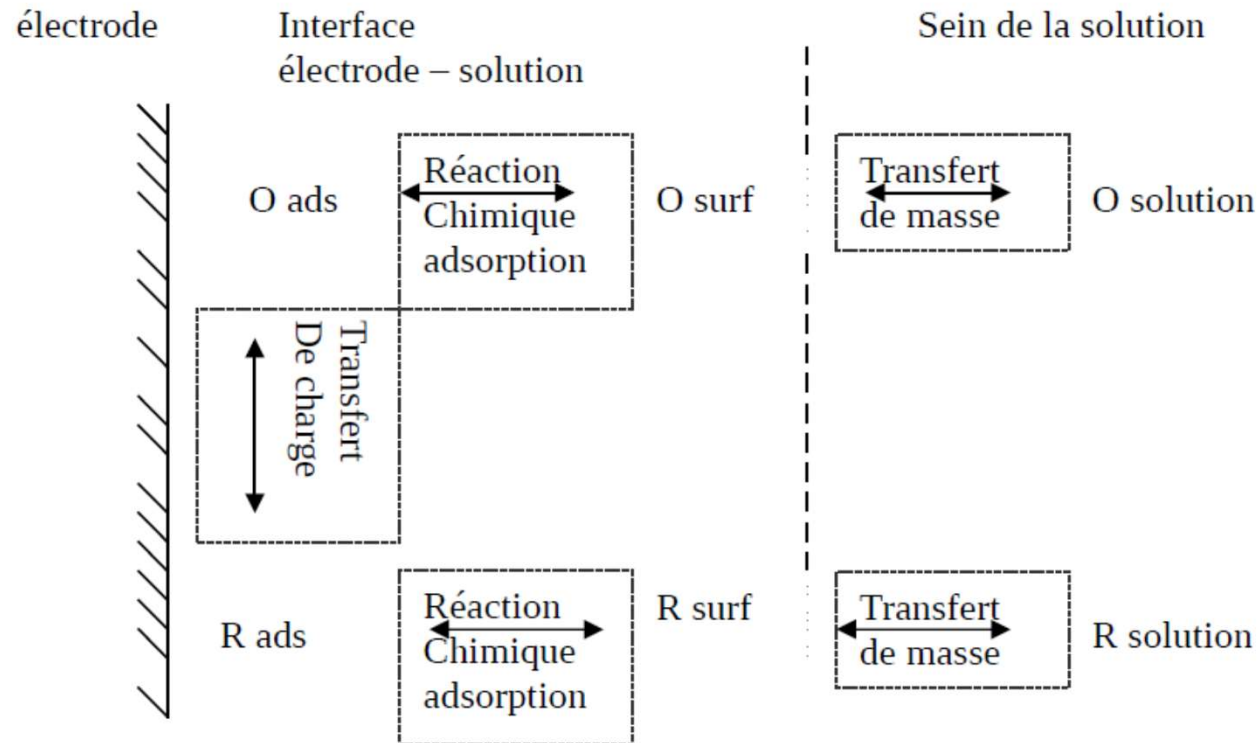
$$i = -v_{\text{red}} nF = v_{\text{ox}} nF$$

Le courant mesuré à l'électrode est donc directement lié à la vitesse de la réaction qui se produit à l'électrode

Réactions électrochimiques

• Mécanismes de réaction

- Etape déterminante



Réactions électrochimiques



- Transport de matière

Les porteurs de charge se déplacent sous l'influence

- du champ électrique
- d'un gradient de concentration
- de la convection (naturelle ou forcée)

Migration : déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique

les espèces neutres ne sont pas concernées

les anions migrent vers l'anode

les cations migrent vers la cathode

Diffusion : transport sous l'effet d'un gradient de concentration

Convection : déplacement sous l'effet d'un gradient thermique ou mécanique

Electrolyte support (composé ionique à concentration élevée) : son but est de rendre le flux de migration des espèces électroactives négligeable devant la convection et la diffusion

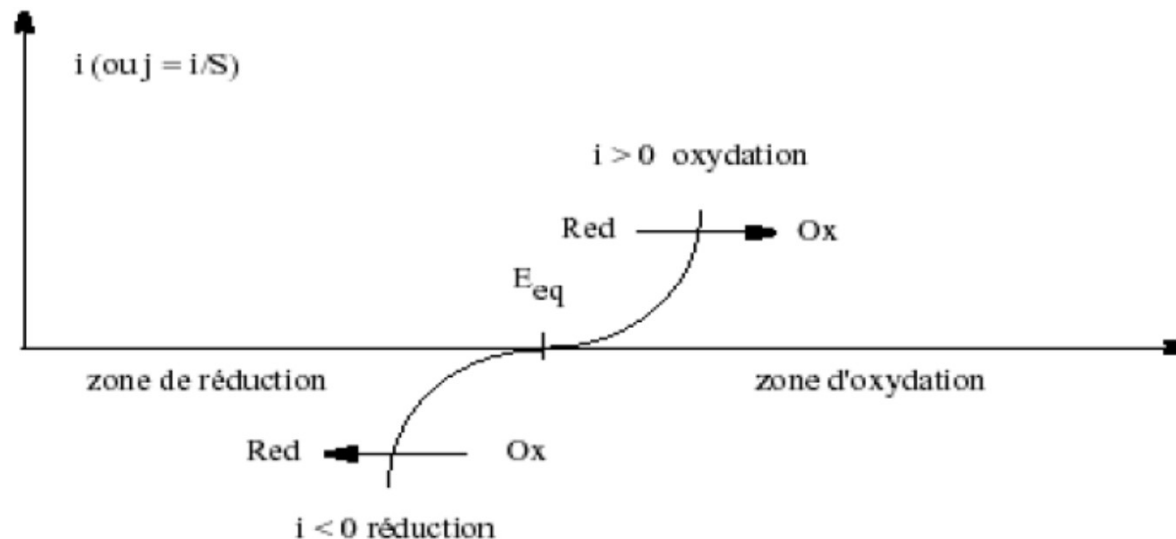
Allure des courbes de polarisation $i=f(E)$

A courant nul, le potentiel est défini par la loi de Nernst

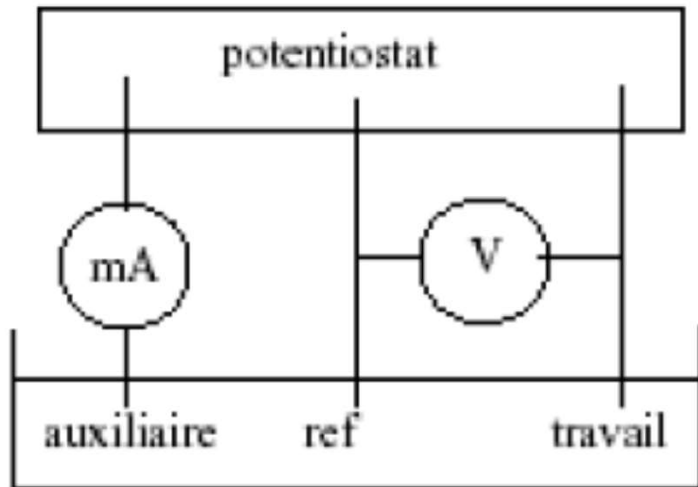
$$E = E_0 + 0.06/n \log ([\text{ox}] / [\text{red}])$$

Si on applique $E > E_{\text{eq}}$: oxydation

Si on applique $E < E_{\text{eq}}$: réduction



$$i=f(E)$$

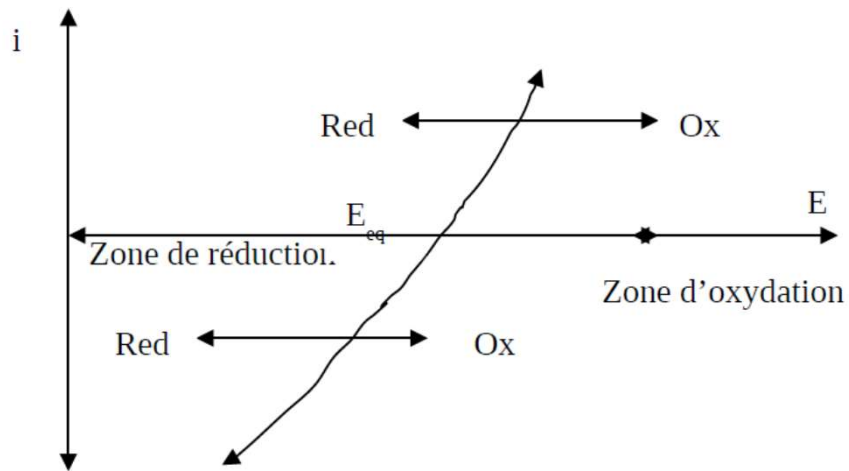


L'allure des courbes est fonction de la vitesse des réactions mises en jeu et des éventuelles modifications de surface des électrodes

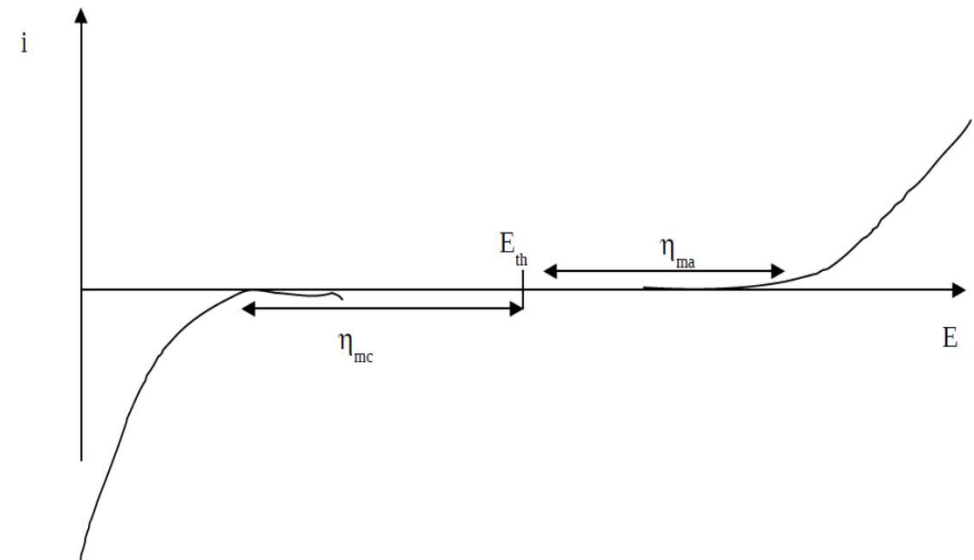
- a- montage potentiostatique dans lequel la différence de potentiel V est imposée par un potentiostat, en appliquant une ddp entre électrode de travail et l'électrode de référence, on établit ainsi la courbe $I=f(E)$. Cette méthode expérimentale constitue la voltampérométrie.
- b- montage intensiostatique, s'est l'intensité I traversant l'électrode qui est imposé par intensiostat ou galvanostat.

Allures des courbes

Système rapide



Système lent

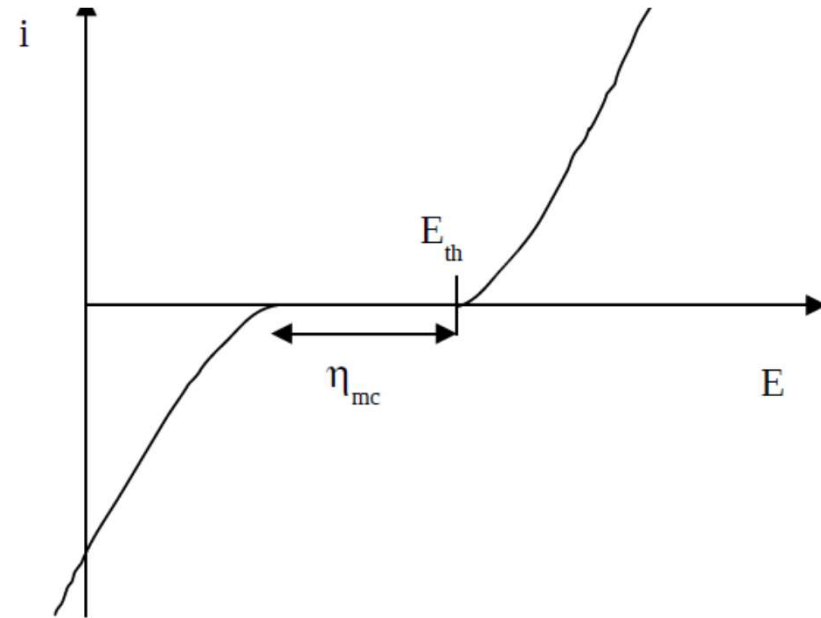
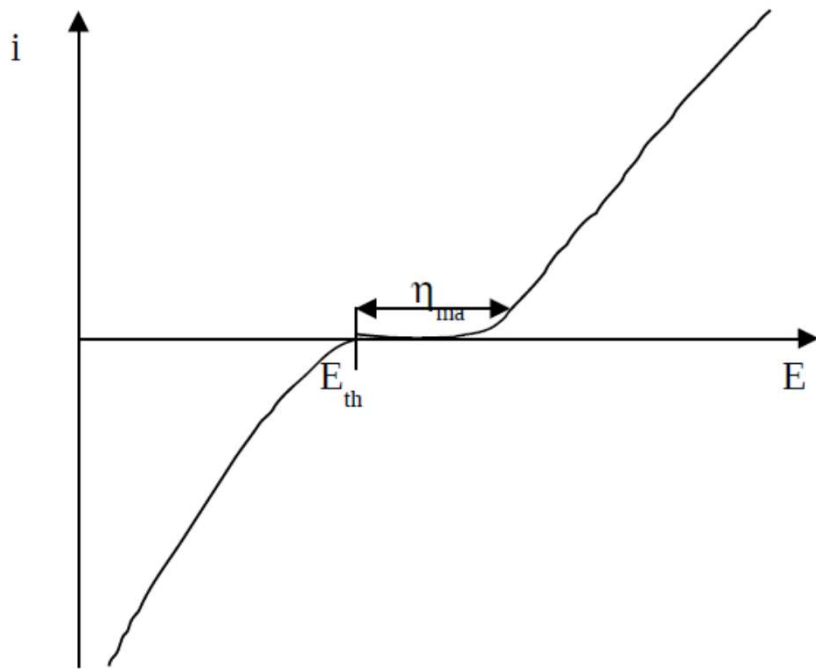


Le système est déclaré rapide ou lent au regard du transfert de charge

Pour les systèmes lents une surtension minimale doit être appliquée pour observer la réaction

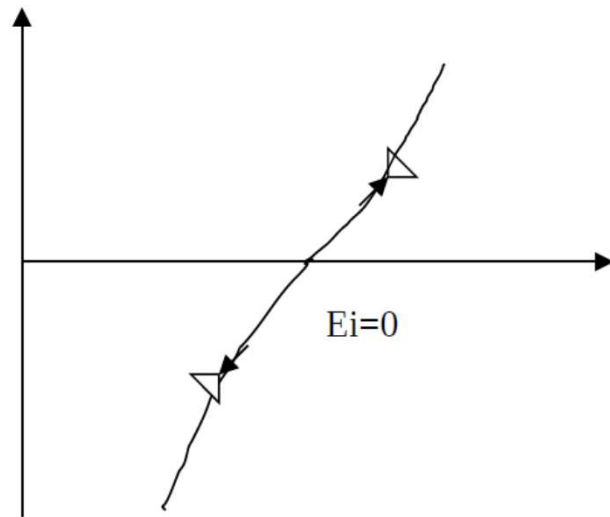
Allure des courbes

Système lent dans un seul sens:

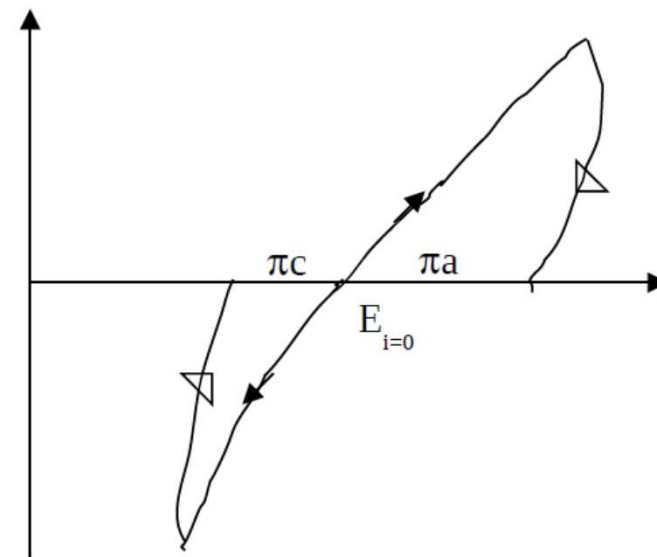


Allure des courbes

Electrodes non modifiées
(électrodes impolarisables)

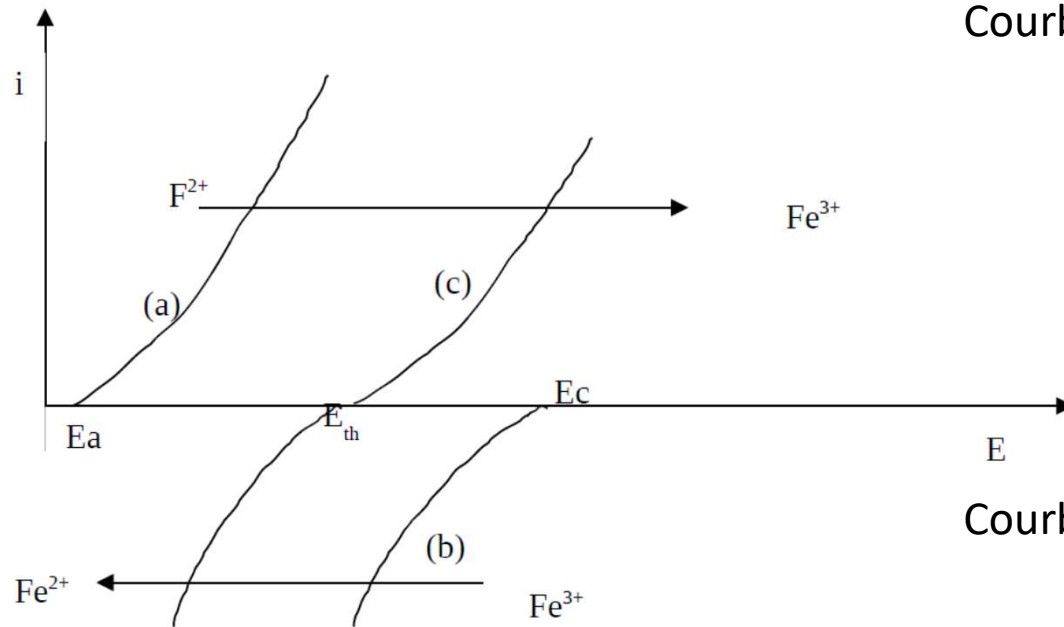


Electrodes modifiées
(électrodes polarisables)



Allure des courbes

Courbe de polarisation d'un système rapide



Courbe (a) : ions Fe^{2+} seuls

- pour $i=0$ $E=E_a < E_{th}$ car $[Fe^{2+}] \gg [Fe^{3+}]$
- si on applique $E > E_a$ oxydation des ions Fe^{2+}

Courbe (b) : ions Fe^{3+} seuls

- pour $i=0$ $E=E_c > E_{th}$ car $[Fe^{2+}] \ll [Fe^{3+}]$
- si on applique $E < E_c$ réduction des ions Fe^{3+}

Courbe (c) : $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$

$$i = i_{ox} + i_{red}$$

si $E < E_a$ réduction seule à l'électrode

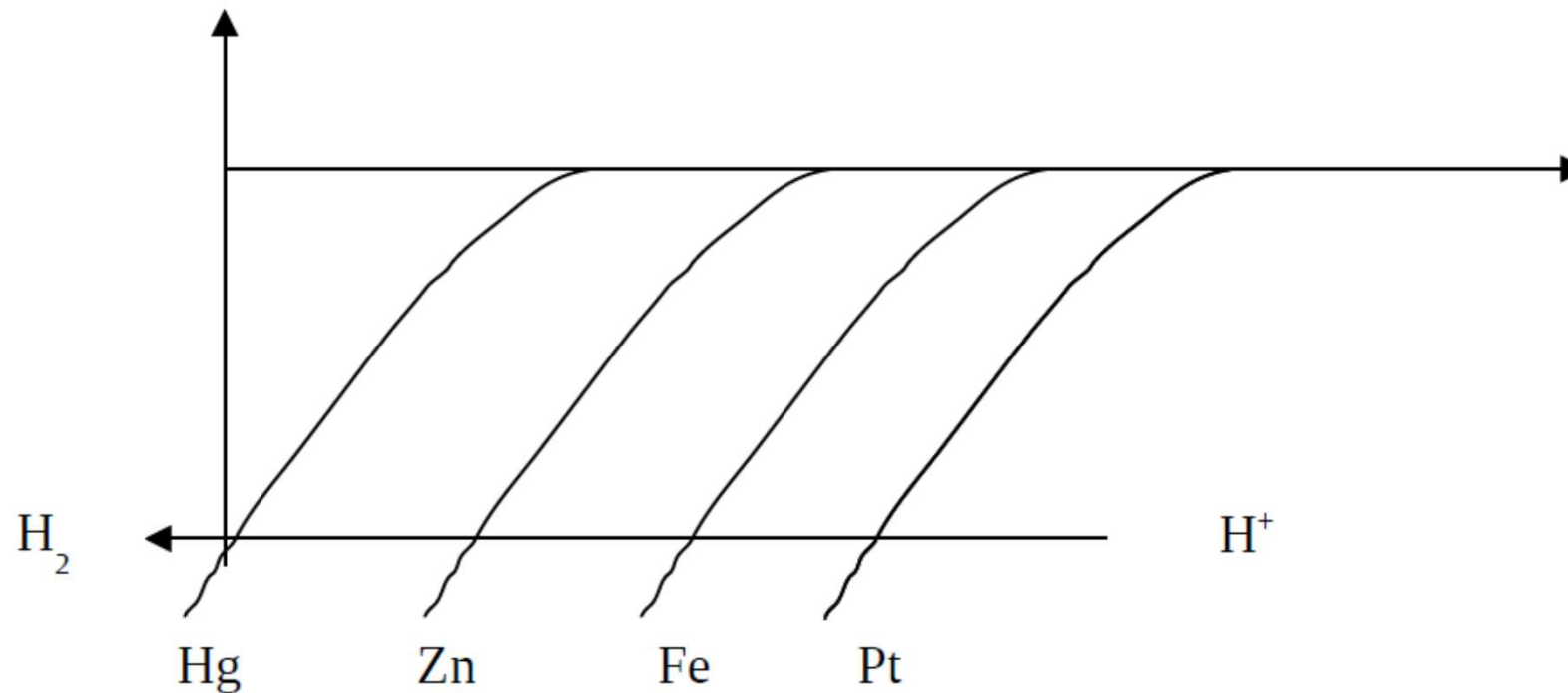
si $E > E_c$ oxydation seule à l'électrode

si $E_a < E < E_c$ les deux réactions ont lieu à l'électrode simultanément

Allure des courbes



Attention : un système peut être rapide sur un métal et lent sur un autre

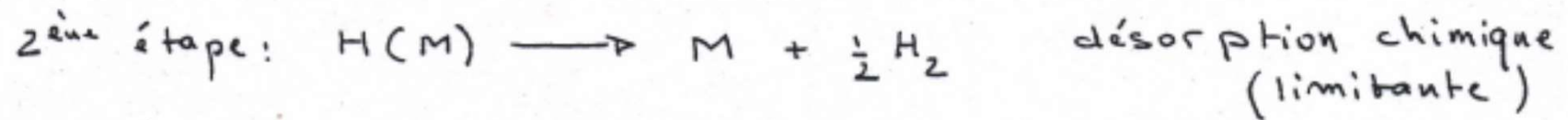


Cette propriété est utilisée afin d'analyser certains éléments dont les potentiels redox sont en dehors du domaine de l'eau

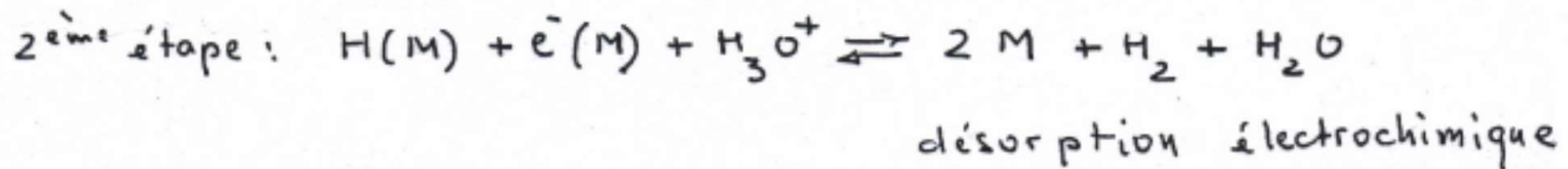
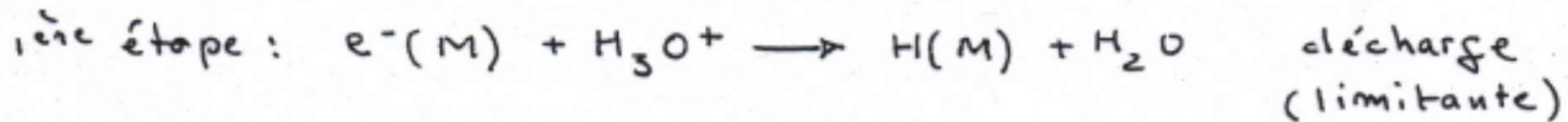
Allures des courbes

Exemples de systèmes rapides et lents

- H^+/H_2
 - Rapide sur Pt et Rh



- Lente sur Hg et Pb



Allure des courbes

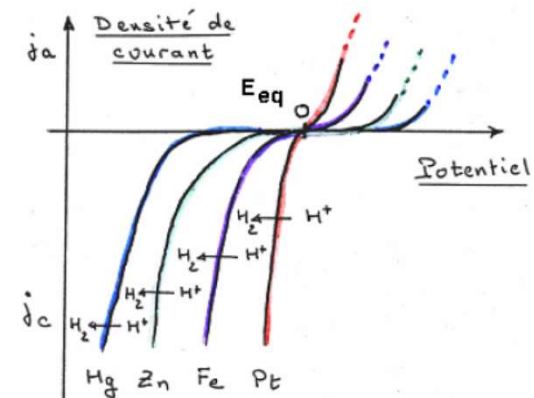
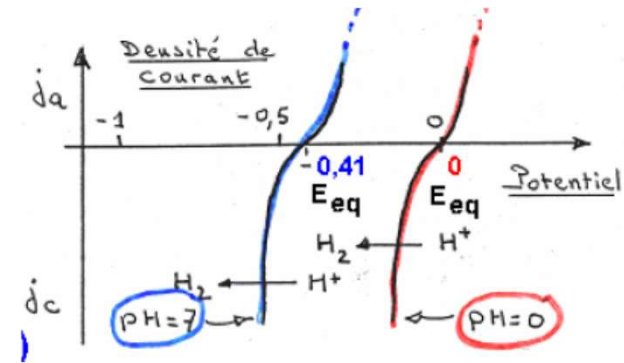
Impact de la vitesse du système sur les courbes intensité potentiel

- Aspect thermodynamique

Le potentiel d'équilibre varie avec le pH

- Aspect cinétique

Même pH mais électrode variable



Polarisation de concentration



Polarisation de concentration

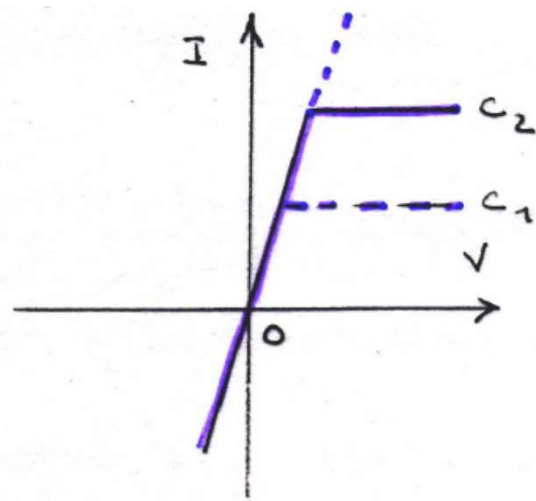
Quand le potentiel appliqué devient important, toute l'espèce présente à l'électrode est consommée

→ Pour que la réaction continue de se produire, l'espèce doit migrer de la solution vers l'électrode

→ diffusion régie par la loi de Fick

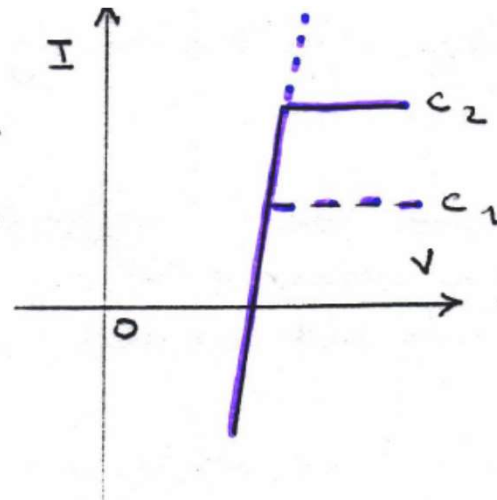
Le courant atteint alors une valeur maximale, proportionnel à la concentration de l'espèce en solution

Polarisation de concentration



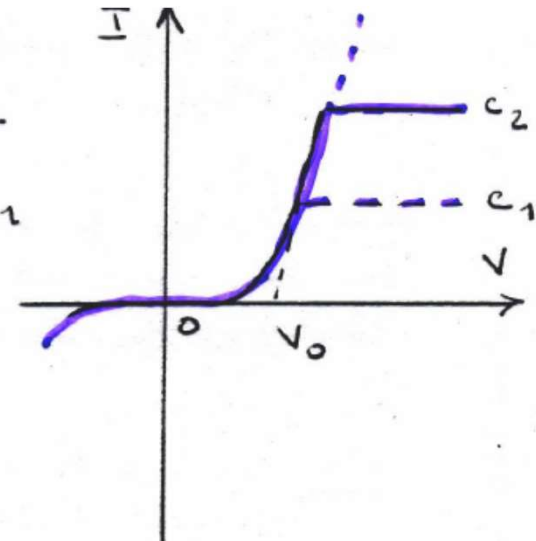
2 électrodes
impolarisables

$$E = 0$$



2 électrodes
impolarisables

$$E > 0$$

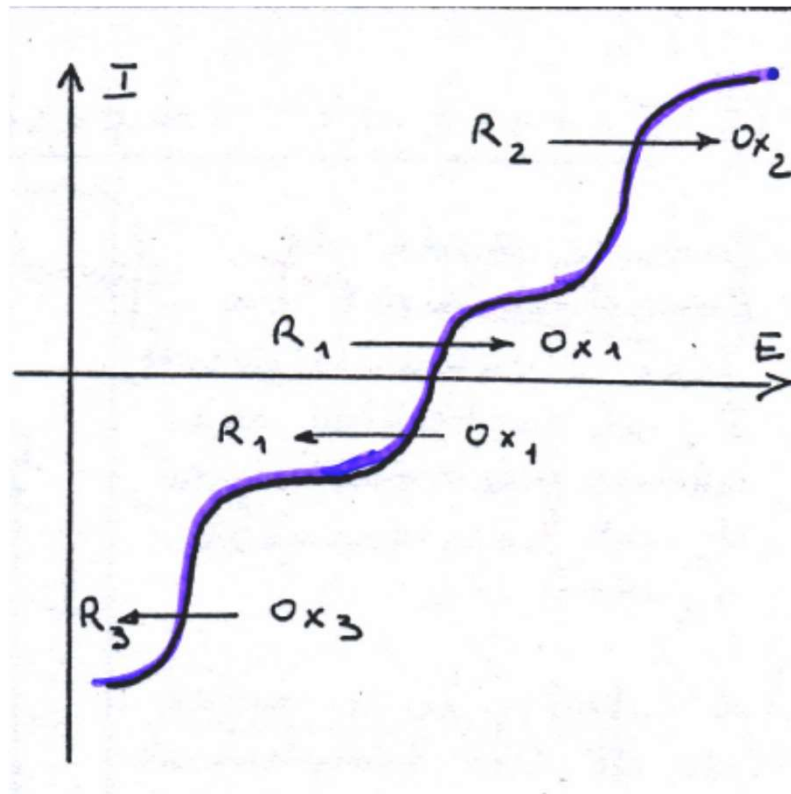


au moins
1 électrode
polarisable

$$c_2 > c_1$$

Polarisation de concentration

Plusieurs espèces

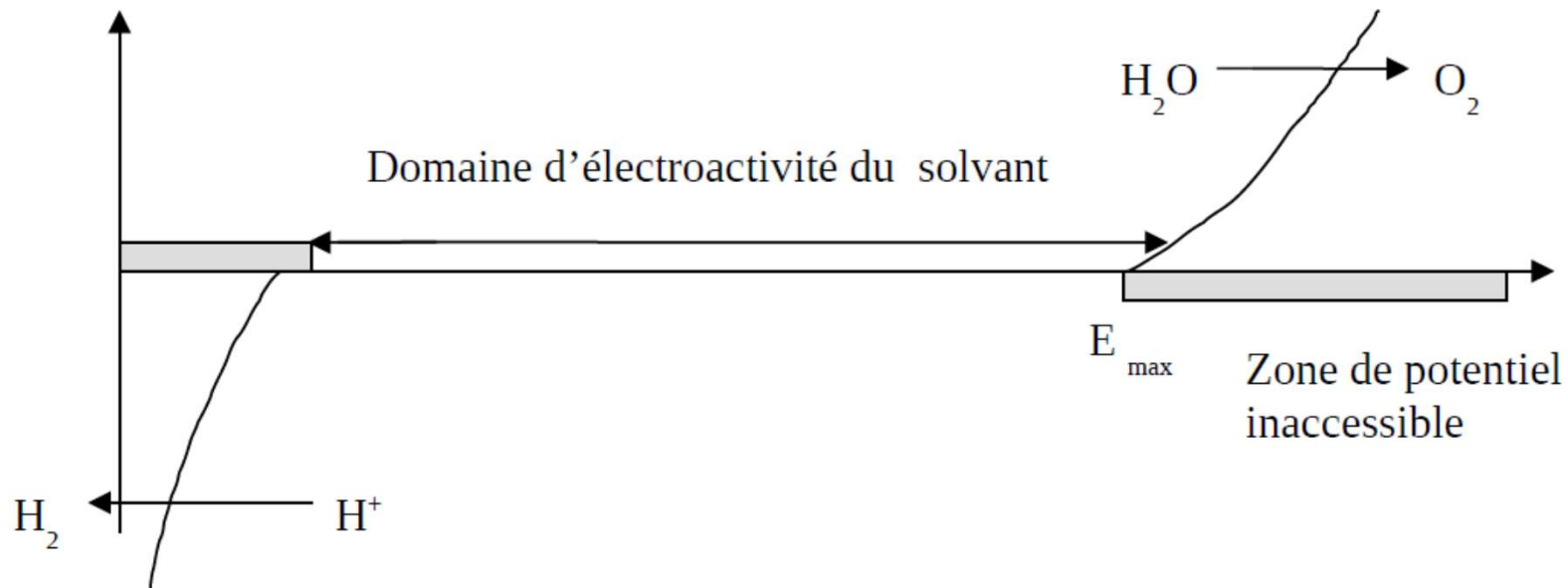


Domaine d'électroactivité

Cas de l'eau :

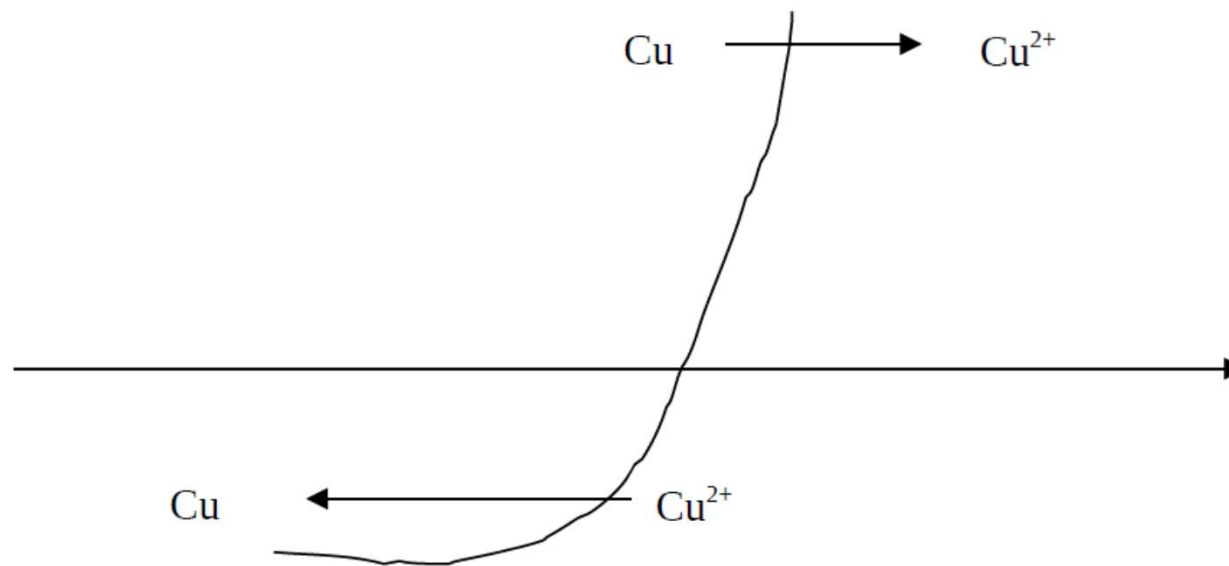
Présence permanente de H₂O à l'électrode (solvant).

→ Pas d'appauvrissement à l'électrode et donc pas de polarisation de concentration



Domaine d'électroactivité

Cas d'une électrode polarisable :

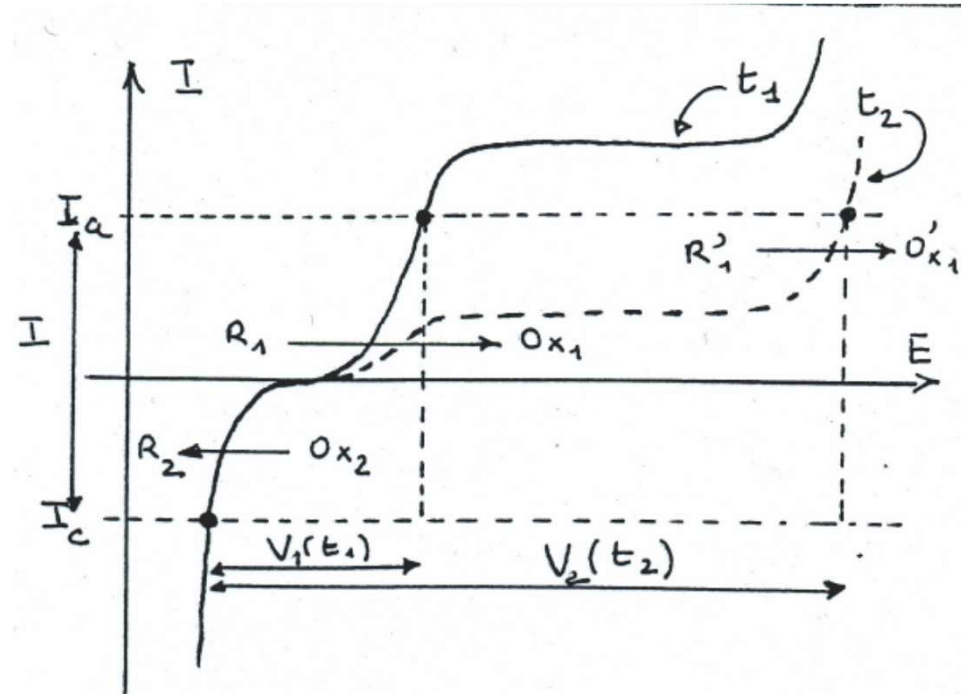


Intensité imposée

Intensité imposée

La quantité d'électricité est directement liée au temps d'électrolyse

→ Mauvaise sélectivité



Tension imposée (2 électrodes)



Tension aux bornes imposée

La tension entre la cathode et l'anode est imposée

→ Mauvaise sélectivité

L'épuisement d'une espèce au cours de l'électrolyse va entraîner une baisse de l'intensité

$$V = (E_{eq} + \eta)_{anode} - (E_{eq} + \eta)_{cathode} + RI$$

Comme I diminue et V est constant, les surtensions doivent s'ajuster et donc engager éventuellement d'autres réactions

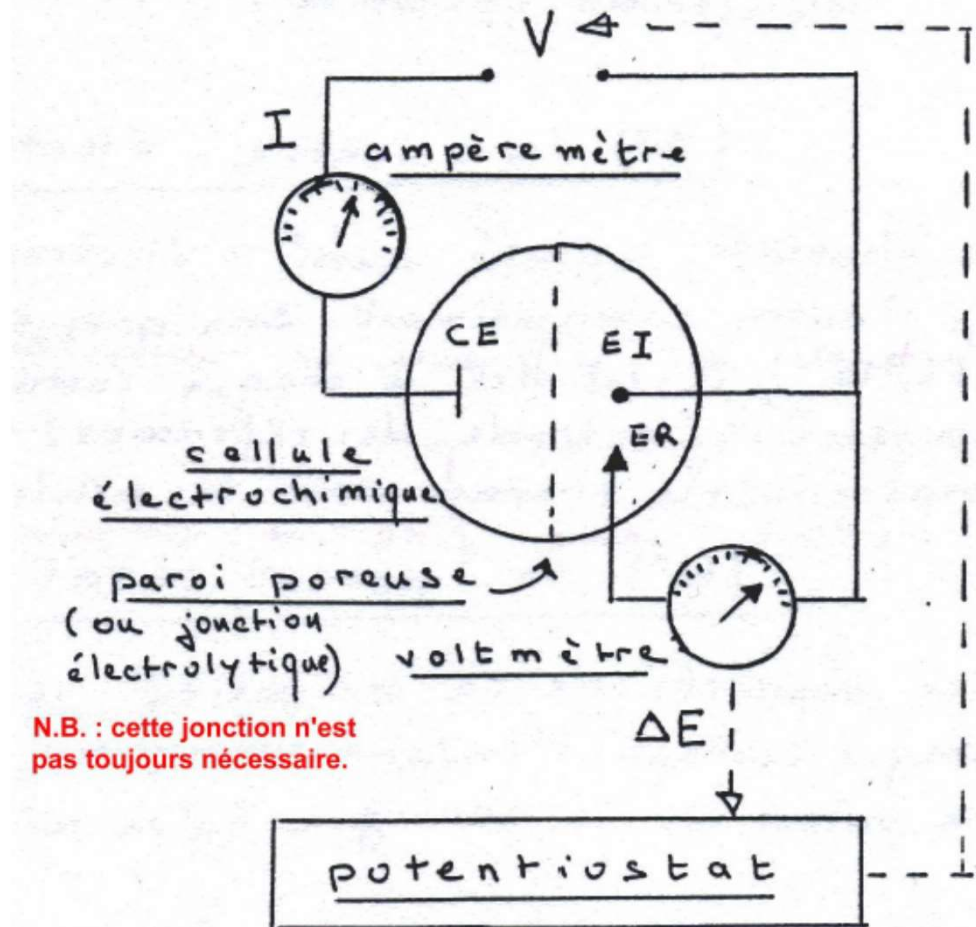
Potentiel contrôlée à l'électrode de travail

Potentiel contrôlé à l'électrode de travail

Sélectivité de la réaction

- Cellule électrochimique

Les deux parties de la cellule sont en général séparées par une paroi poreuse ou un pont salin permettant la conduction tout en évitant le transfert des espèces électrochimiques



Voltampérométrie



Système à 3 électrodes

$$E = E_{\text{init}} + bt \quad b \text{ en mV/s}$$

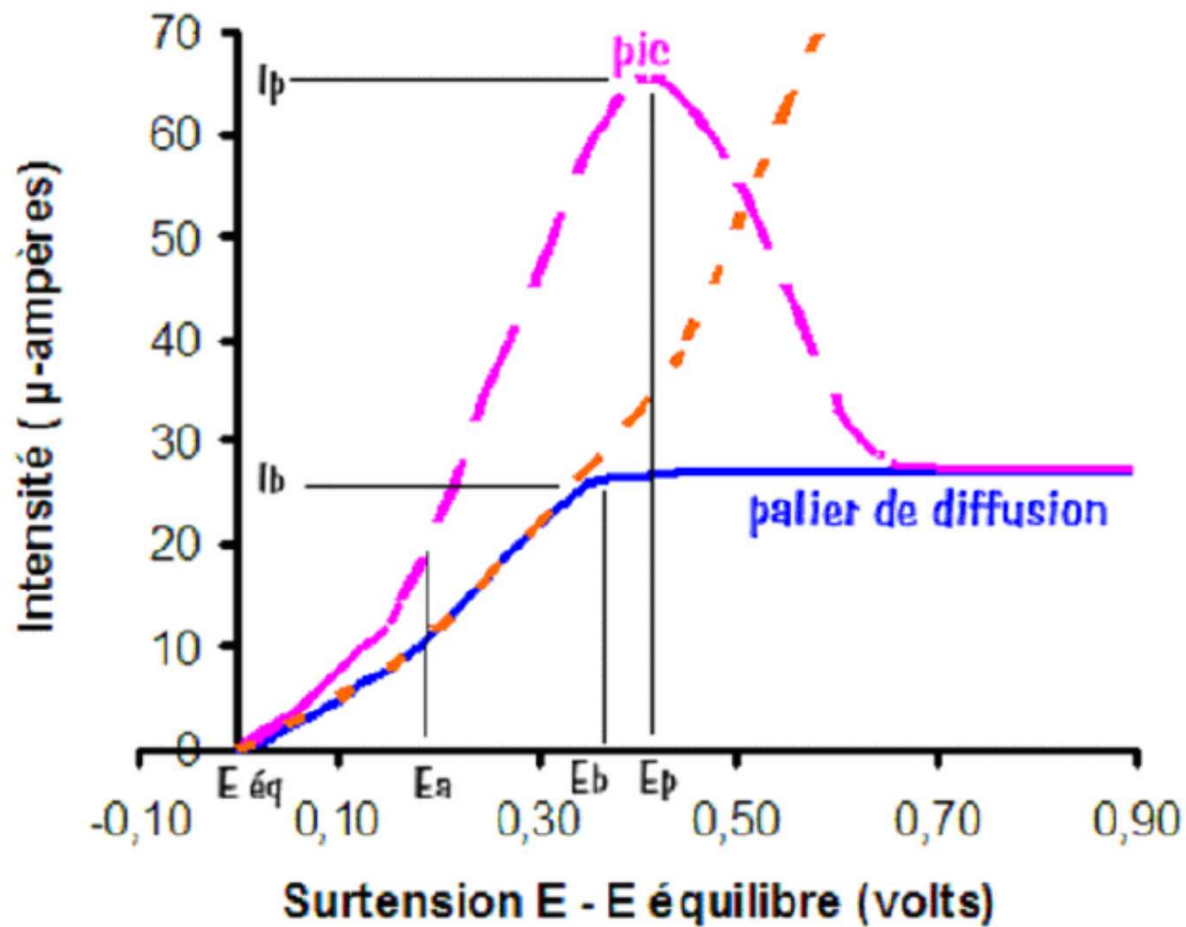
Déformations des courbes de polarisation, enregistrées dans l'état quasi-stationnaire

$$C > C_{\text{quasi stationnaire}}$$

I peut donc être plus grand

Le voltampérogramme est donc déformé par rapport à la courbe intensité-potentiel d'une solution (courbes de polarisation)

Voltampérométrie



- balayage très lent
- balayage rapide
- - - caractéristique sans limite de diffusion

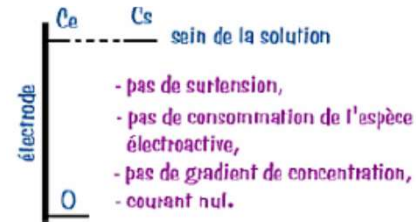
Voltampérométrie



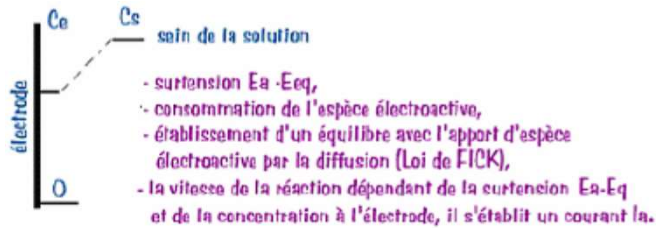
Balayage lent (ou point par point)

Balayage rapide

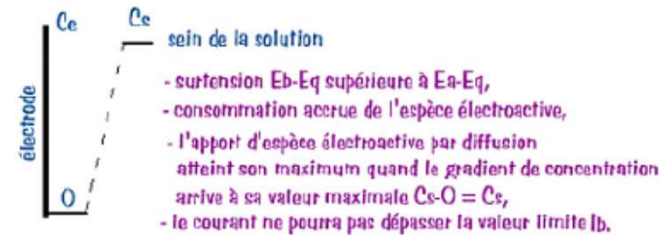
A $E = E_{eq}$ pas de surtension



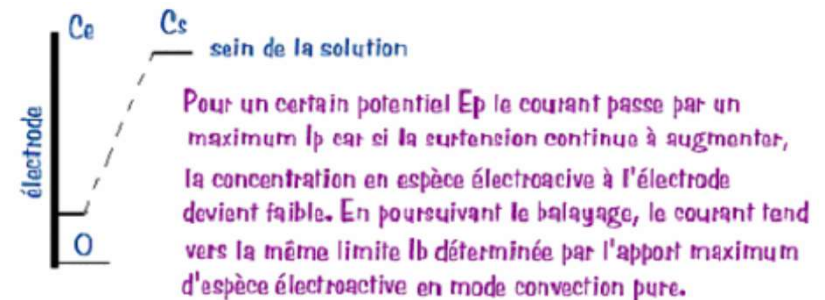
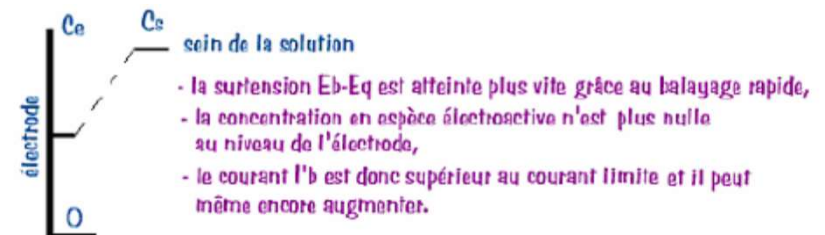
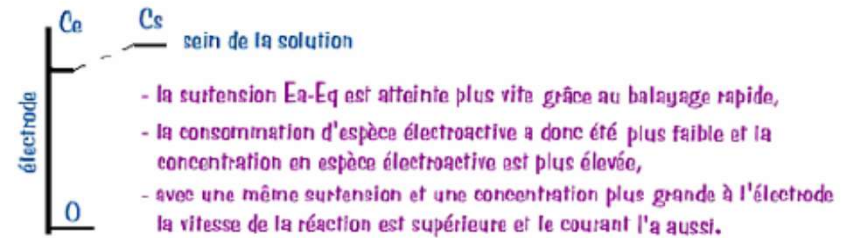
$E = E_a$



$E = E_b$



$E = E_p$

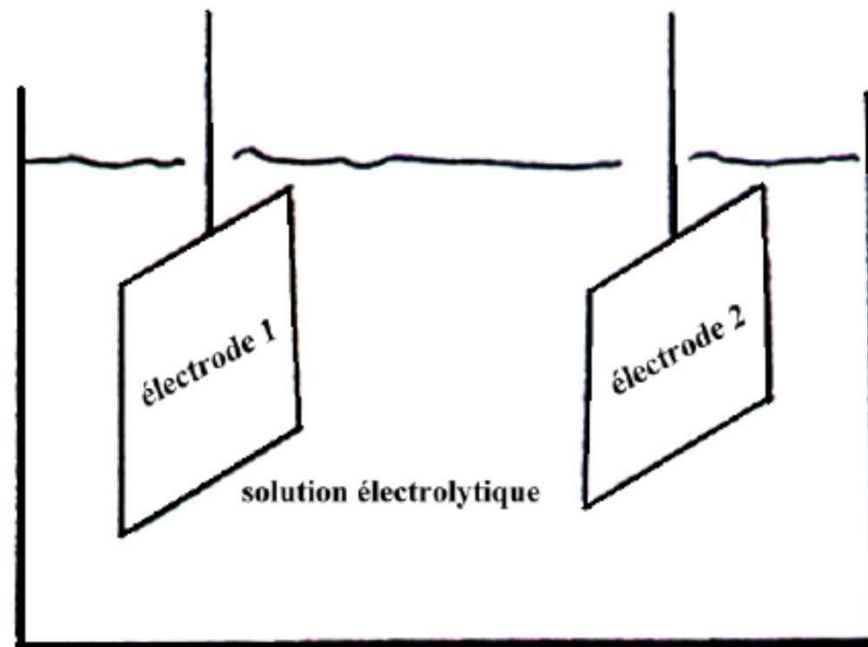
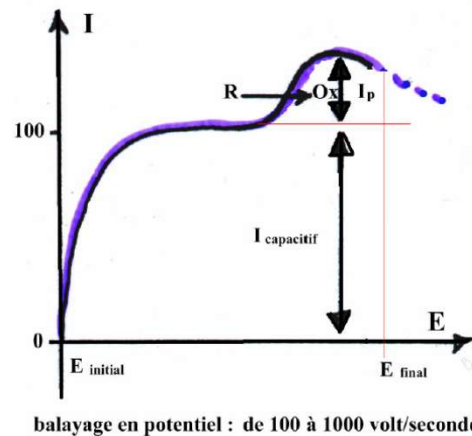
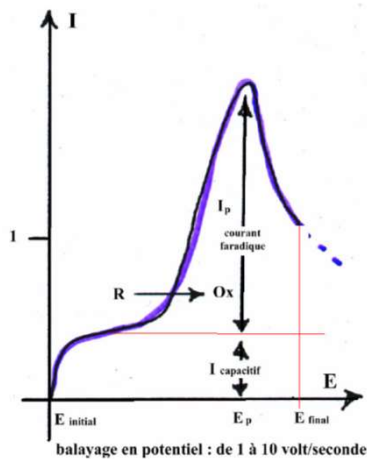


Voltampérométrie

Attention aux balayages ultra-rapides

Une cellule électrochimique se comporte comme un condensateur (deux conducteurs électriques séparés par un diélectrique)

$$I = C \frac{dU}{dt}$$



Voltampérométrie cyclique

Moyen analytique puissant → comprendre les processus réactionnels

La voltampérométrie cyclique se fait en régime de diffusion pure afin de permettre que le produit reste à l'électrode un temps suffisant

- Cas d'un système rapide ou réversible (transfert de charge plus rapide que transfert de masse)

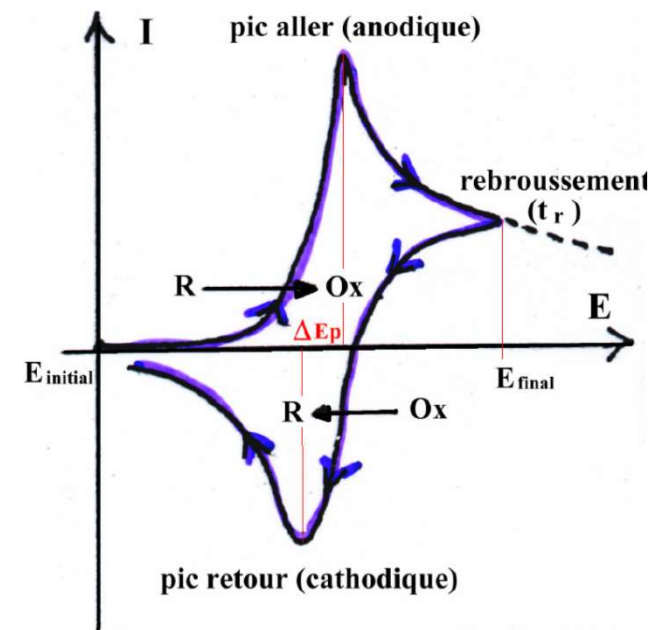
En général seul l'oxydant ou le réducteur

Vitesse de balayage suffisamment élevée pour éviter l'état quasi-stationnaire

→ Loi de Randles-Sevcik

$$\Delta E_p = E_{p_{\text{aller}}} - E_{p_{\text{retour}}} = \frac{2.3RT}{nF}$$

$$I_{p_{\text{an}}} = I_{p_{\text{cat}}}$$

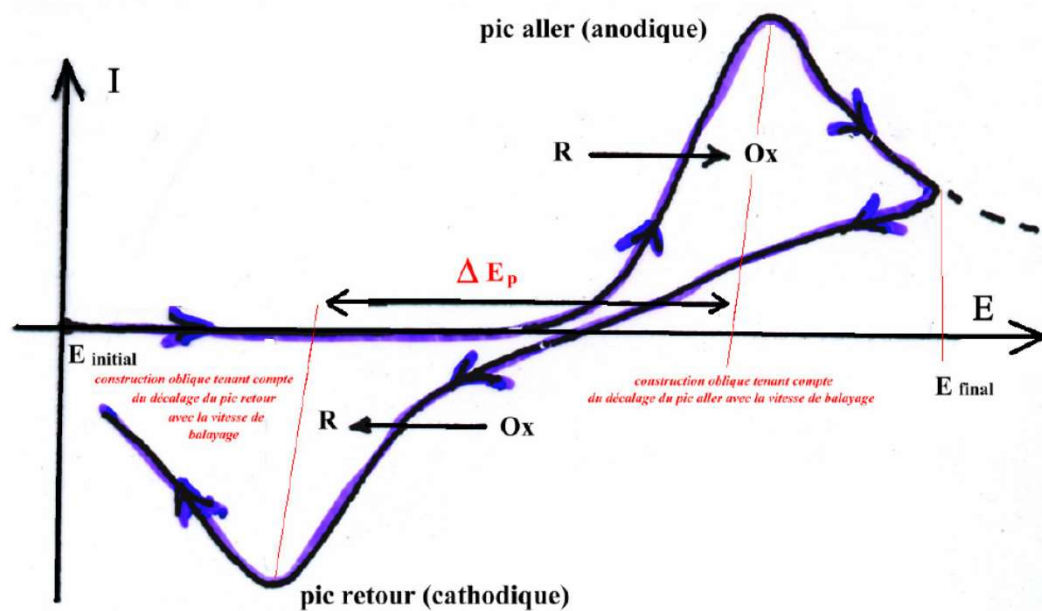


Voltampérométrie cyclique

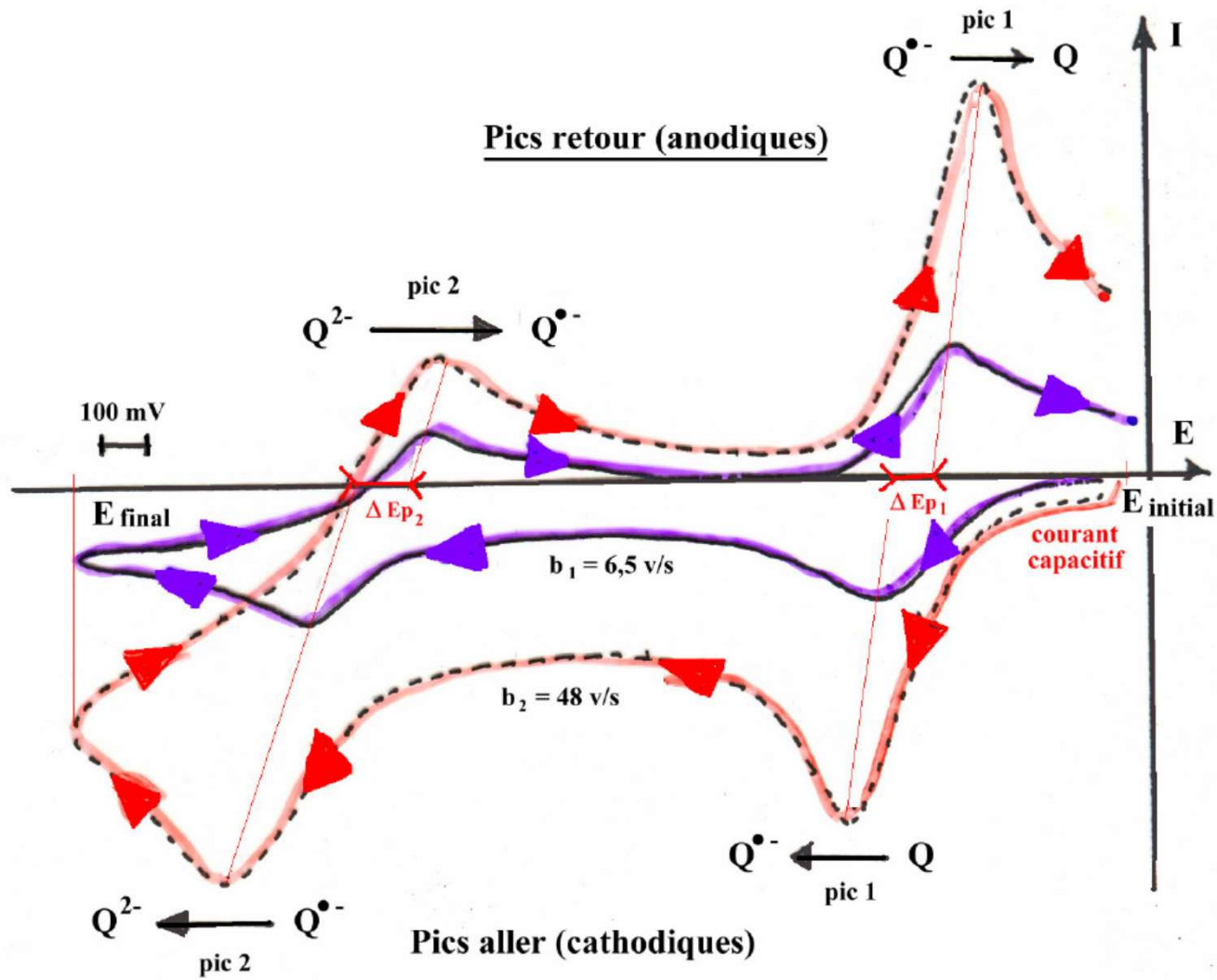
- Cas d'un système lent ou irréversible

$$\Delta E_p > \frac{2.3RT}{nF}$$

$$I_{p_{an}} \neq I_{p_{cat}}$$



Voltampérométrie cyclique



Méthodes électrochimiques d'analyse – cas particulier : polarographie

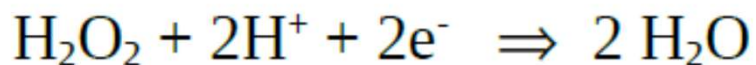
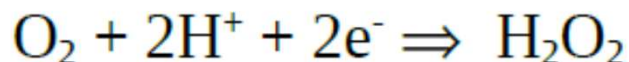
Principe : E est variable et on mesure i (électrode indicatrice Hg)

Conditions expérimentales usuelles :

$$-1.5\text{V} < E < 0.4\text{V}$$



Précautions :



Polarographie – aspects qualitatifs

Cas d'un système rapide (contrôlé par la diffusion)

$$E = E^{\circ} + 0.06 \log ([\text{ox}]_{\text{el}} / [\text{red}]_{\text{el}}) \quad 1 \text{ électron échangé}$$

$$E = E^{\circ} + 0.06 \log (K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}) + 0.06 \log ((i - i_{\text{c}\infty}) / (i_{\text{a}\infty} - i))$$

$$\Rightarrow E = E_{1/2} + 0.06 \log ((i - i_{\text{c}\infty}) / (i_{\text{a}\infty} - i))$$

Équation de la vague polarographique de réduction

$$E = E_{1/2} + 0.06 \log ((i_{\text{d}} - i) / i)$$

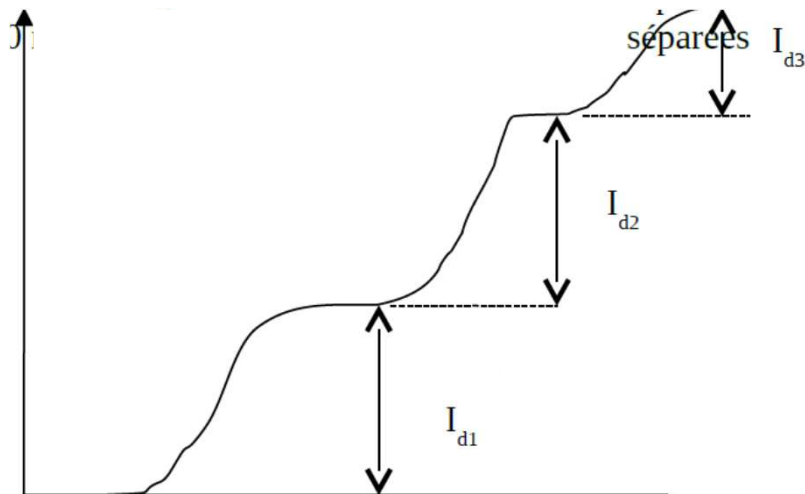
$$i_{\text{a}} = 0$$

i_{d} : courant limite de diffusion de réduction

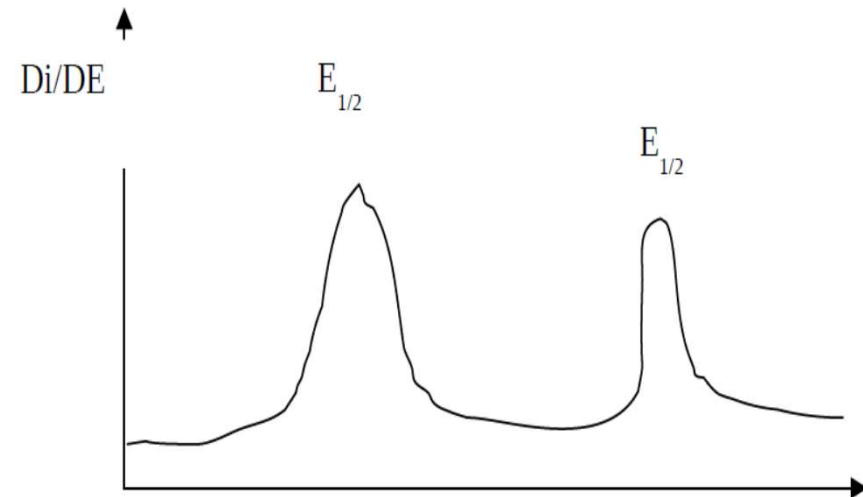
Accès au nombre d'électrons du couple
au potentiel de demi-vague (couple concerné)

Polarographie – Aspects qualitatifs

Pouvoir de séparation



Si $\Delta E > 150 \text{ mV}$ bonne séparation des vagues



Si $\Delta E > 50 \text{ mV}$ bonne séparation

Rappel : autre possibilité - ajout d'un complexant
- changement de pH

Polarographie – aspects quantitatifs

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

m : débit du capillaire

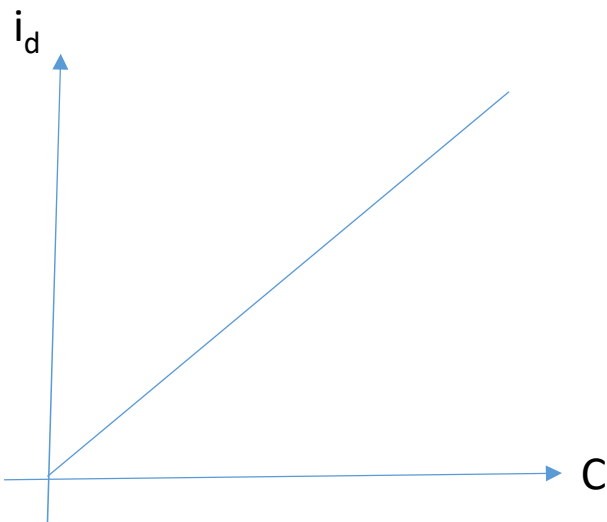
t : durée de vie de la goutte

D : coefficient de diffusion de l'espèce

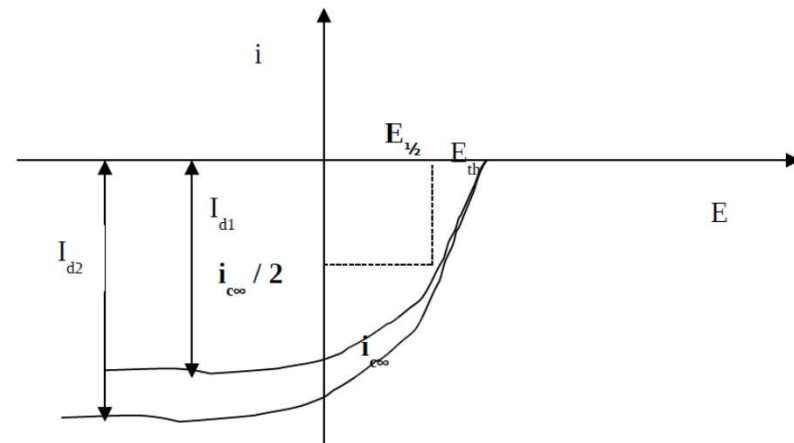
Pour des conditions opératoires fixées (n et D sont fixes)

$$i_d = KC$$

Courbe d'étalonnage



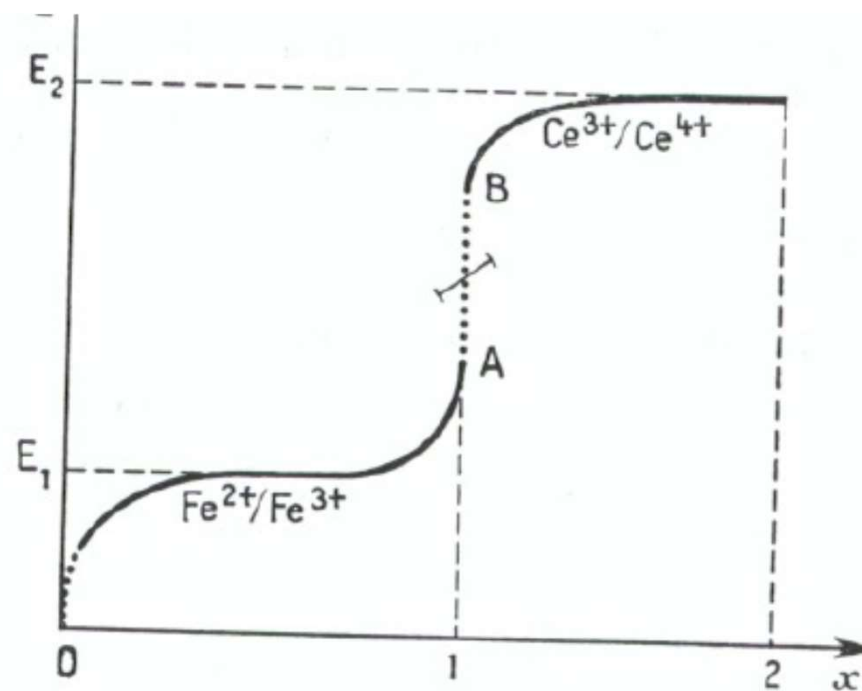
Ajouts dosés



Autres techniques électrochimiques

Titrages potentiométriques à courant nul

Titrage Fe^{2+} par Ce^{4+}



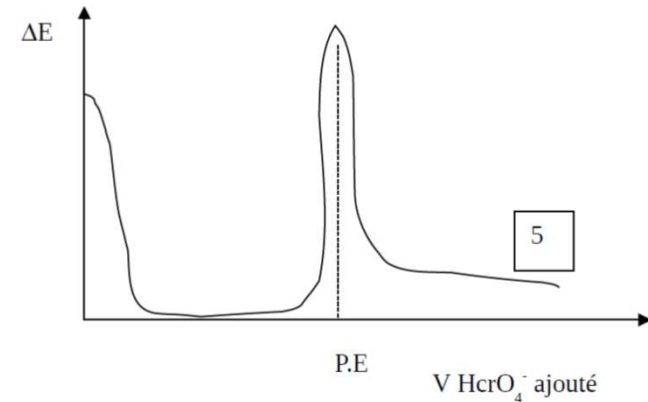
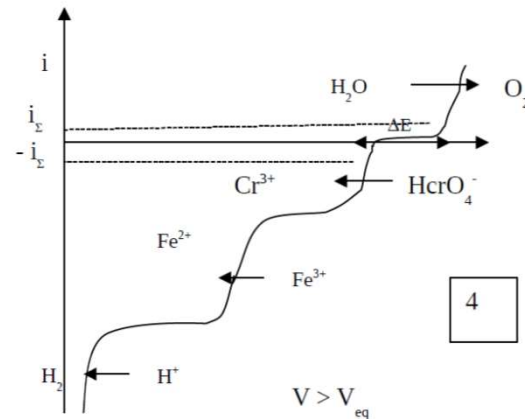
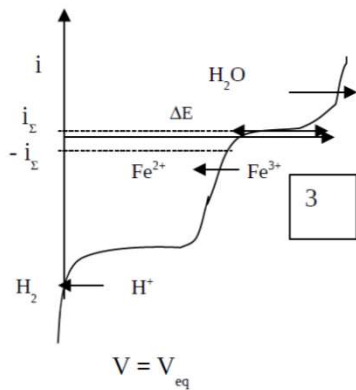
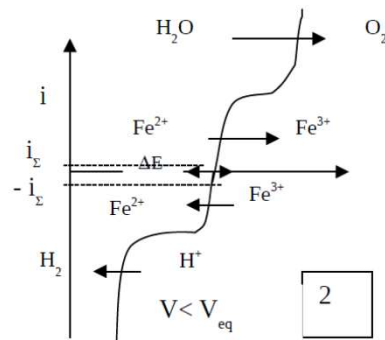
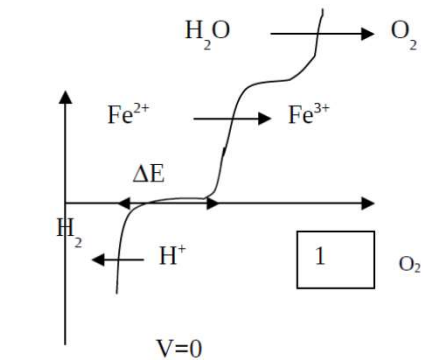
1 électrode de référence
1 électrode indicatrice

Différences de potentiel suffisantes
Système rapide

Autres techniques électrochimiques

Potentiométrie à intensité constante (titrage Fe^{2+} par HCrO_4^-)

Intensité de courant faible : pouvoir négliger les quantités impliquées dans le bilan matière

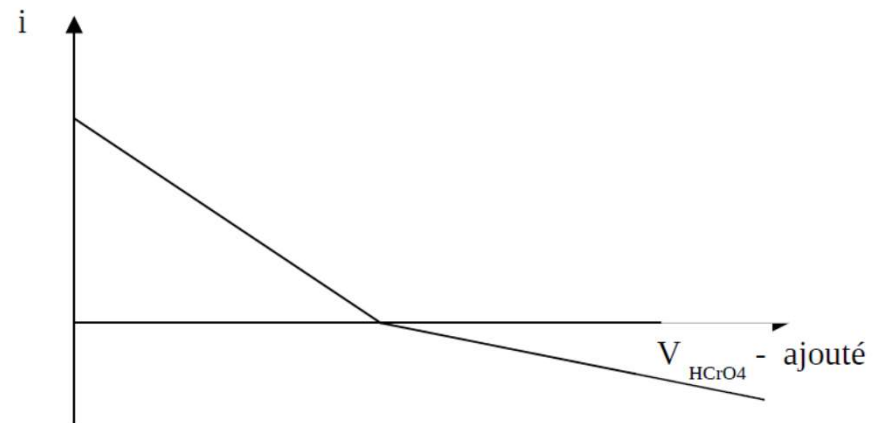


Autres techniques électrochimiques

Titrages ampérométriques (électrode de ref + électrode de travail)

Titration Fe^{2+} par HCrO_4^-

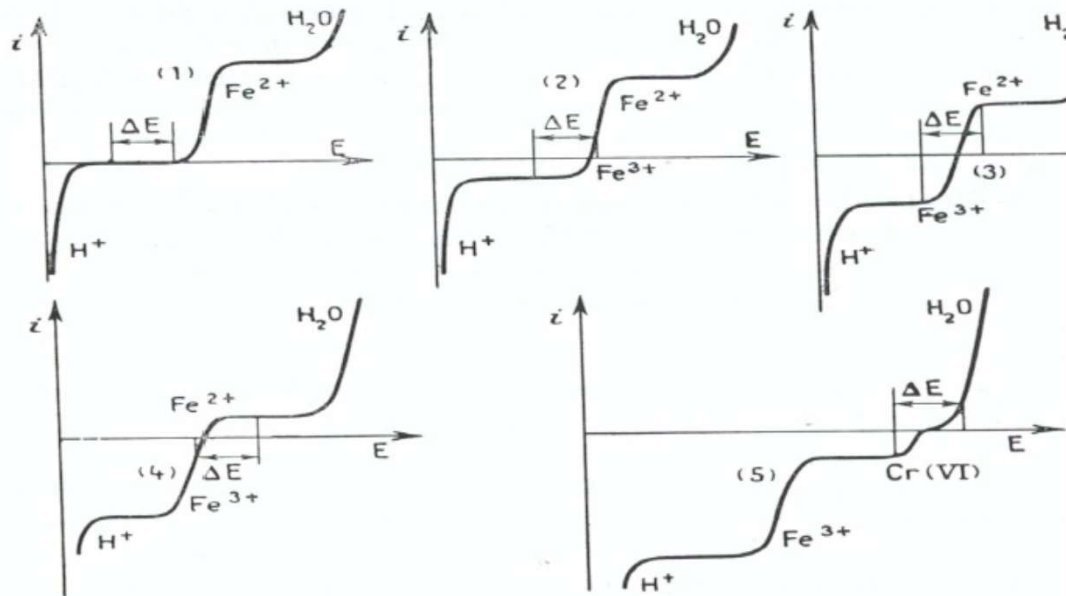
E imposé $> 0.8 \text{ V/ENH}$



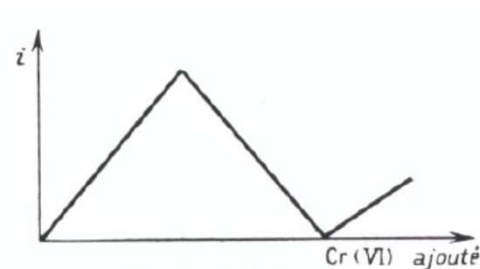
Rq : si E imposé $> E^\circ \text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ alors $i=0$ après l'équivalence

Autres techniques électrochimiques

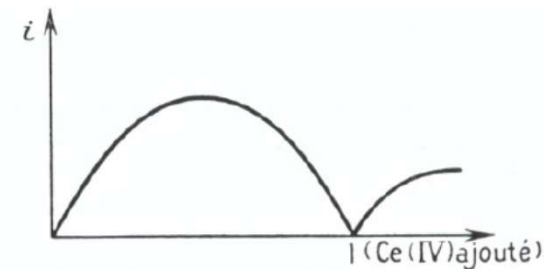
Titrages ampérométriques (montage à deux électrodes)



ΔE fixé ≈ 150 mV



ΔE grand



ΔE petit

Exercices

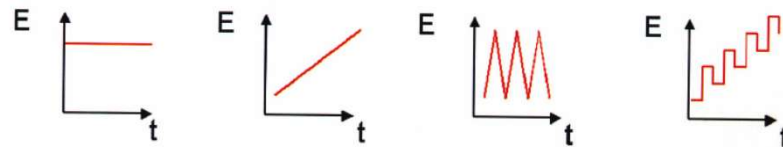


Exercice 1 :

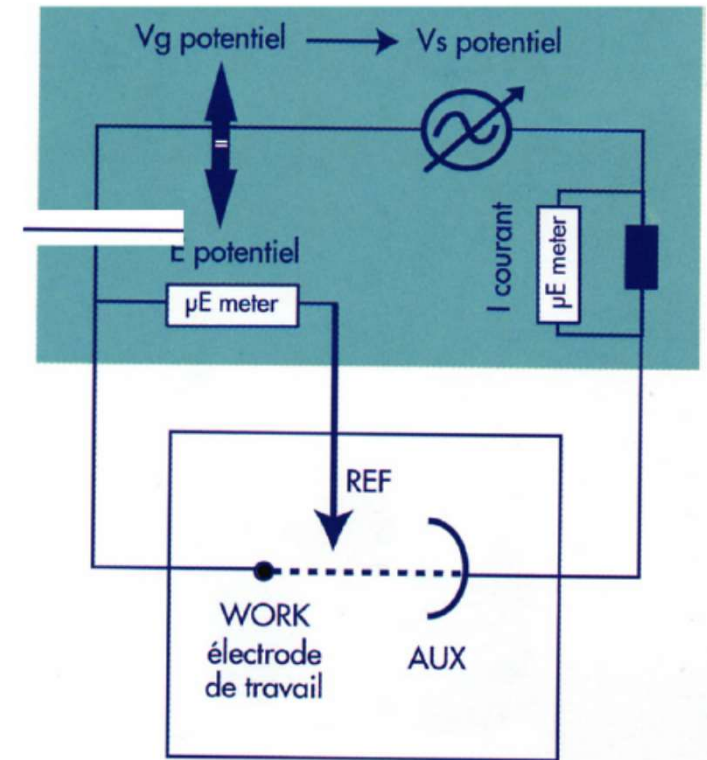
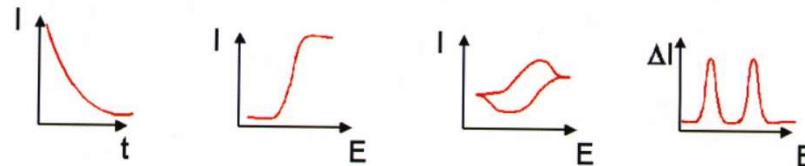
- Repérez et nommez les principaux constituants
- L'appareillage est utilisé selon plusieurs modes
 - Chronoampérométrie
 - Polarographie DP (ou signaux carrés)
 - Voltammétrie cyclique
 - Voltammétrie linéaire

Associer à chaque mode le signal appliqué et le signal mesuré

Signal appliqué : $(E) = f(t)$, entre "Work" et "Ref"



Signal mesuré : I , entre "Work" et "Aux"



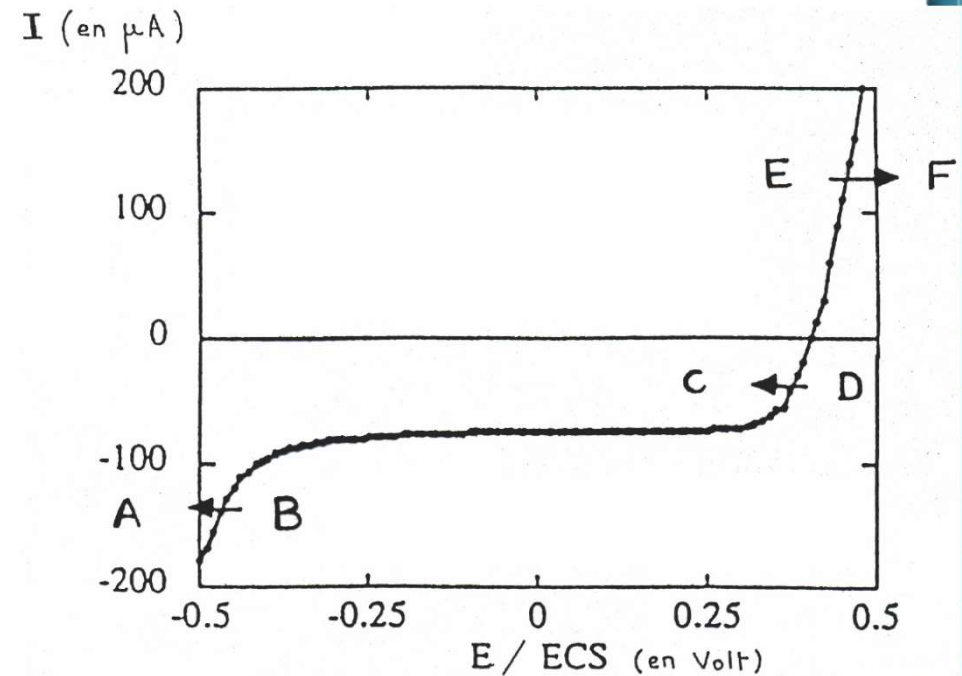
Exercices (2)



Exercice 2 : Voltampérométrie à embout argent

Conditions : montage à 3 électrodes, ECS, vitesse de rotation 2tr/s, électrode auxiliaire Pt, $[AgNO_3]=2.5 \cdot 10^{-3}M$ dans $HClO_4$ 0.1M, $b=10mV/s$

1. Identifier les espèces A à F
2. Pourquoi la branche cathodique présente-t-elle un palier?
3. Pourquoi la branche anodique ne présente-t-elle pas de palier?



Exercices (3)



Exercice 3 : Etude de 2 systèmes redox

1. Indiquez à quoi correspondent les repères (électrode de travail platine, auxiliaire, calomel saturé, millivoltmètre, ampèremètre)

2. Les figures ont été enregistrées en milieu H_2SO_4 0.5M

Systèmes lents ou rapides?

Potentiels des couples?

Expliquer les paliers

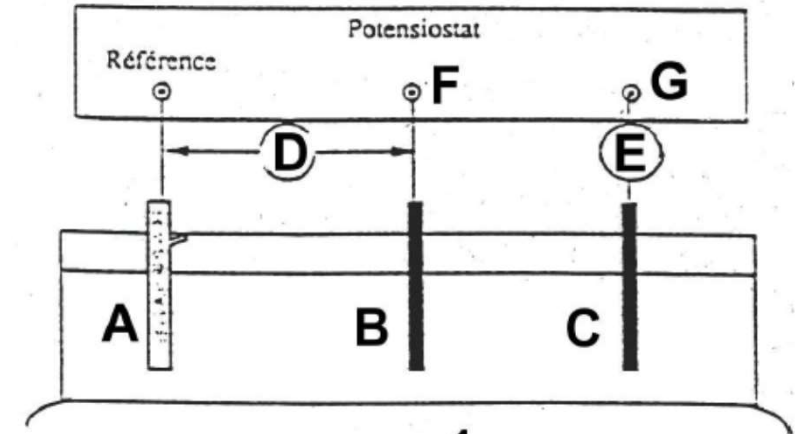


Figure 1

Concentrations des espèces 0.01M

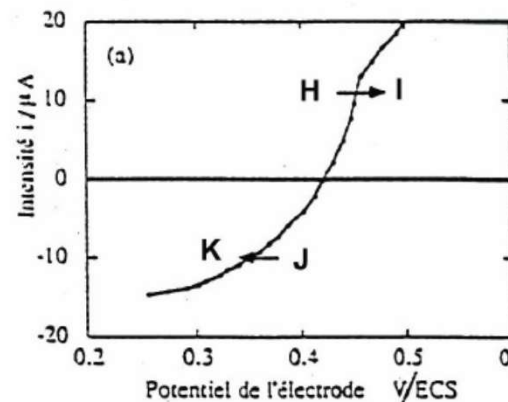


Figure 2 : système Fe(III)/Fe(II) sur platine

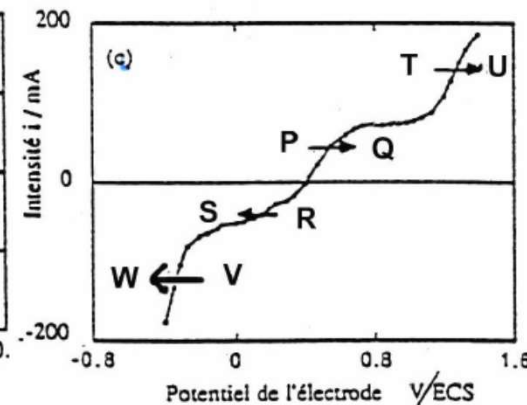


Figure 3 : système Fe(III)/Fe(II) sur platine

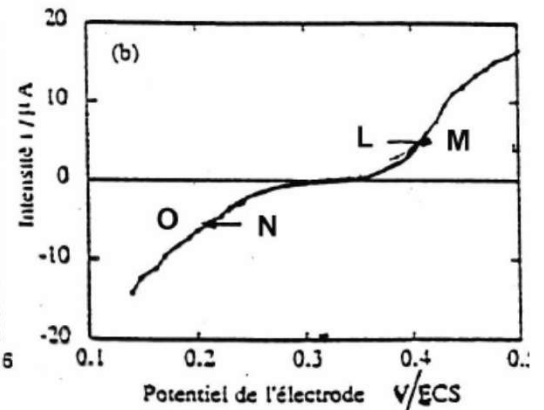


Figure 4 : système As(V)/As(III) sur platine

Exercices (4)

Exercice 4 : Dosage nickel et cobalt dans une eau de robinet

On utilise la méthode des ajouts dosés

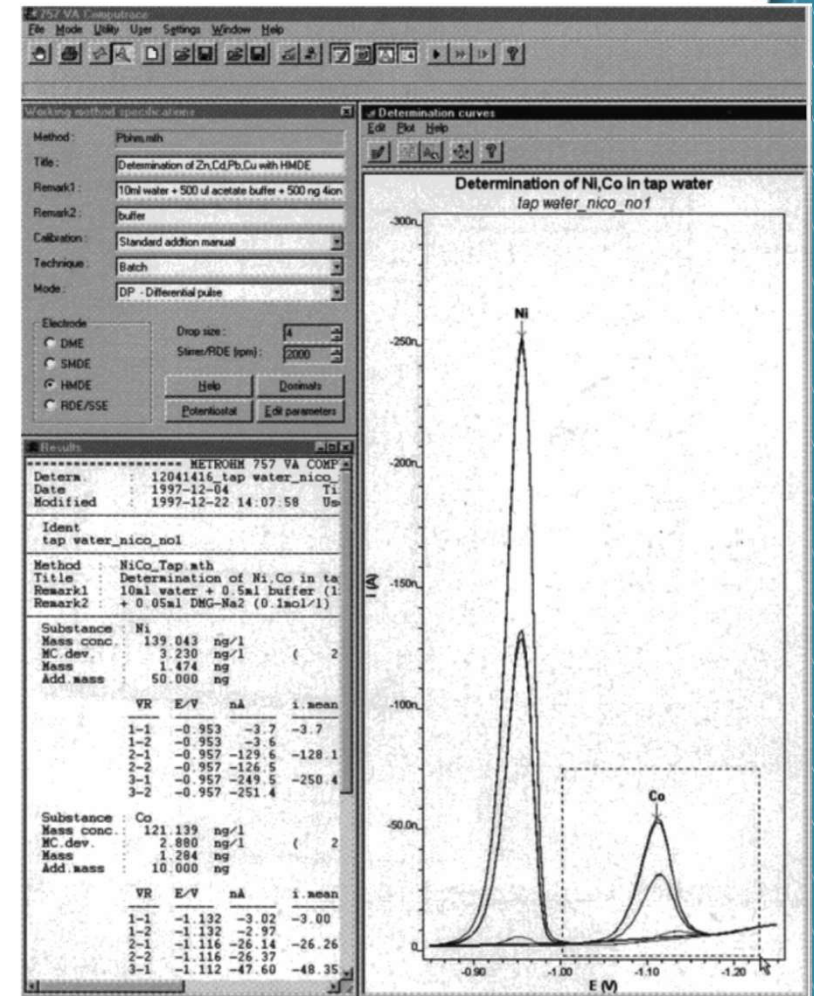
voltampérométrie sur	Cajouts	pic			
		1 ^{ère} mesure		2 ^{ème} mesure	
		E/V	I/nA	E/V	I/nA
eau du robinet sans ajouts	Ni : 0	-0,953	-3,7	-0,953	-3,6
	Co : 0	-1,132	-3,02	-1,132	-2,97
eau du robinet plus premier ajout	Ni : 4,68 µg/L	-0,957	-129,6	-0,957	-126,5
	Co : 0,93 µg/L	-1,116	-26,14	-1,116	-26,37
eau du robinet plus deuxième ajout	Ni : 9,37 µg/L	-0,957	-249,5	-0,957	-251,4
	Co : 1,85 µg/L	-1,112	-47,60	-1,112	-49,1

Forme des éléments chimiques?

Pourquoi les courants sont négatifs?

L'électrode fonctionne-t-elle en anode ou cathode?

Déterminer les concentrations en ng/L ainsi que les incertitudes associées au risque de 1%



HDME en mode DP

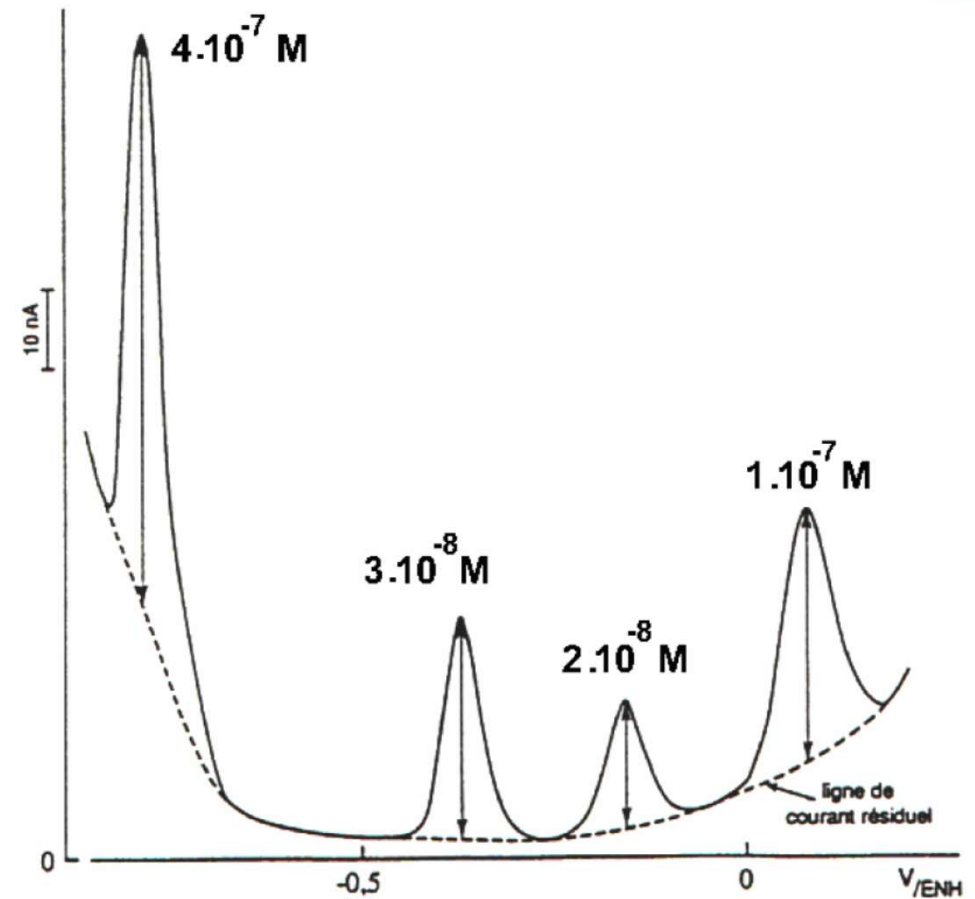
Exercices (5)



Exercice 5: Redissolution anodique à tension sinusoïdale surimposée

Mélange Co, Cu, Pb et Zn

Identifier chacun des éléments

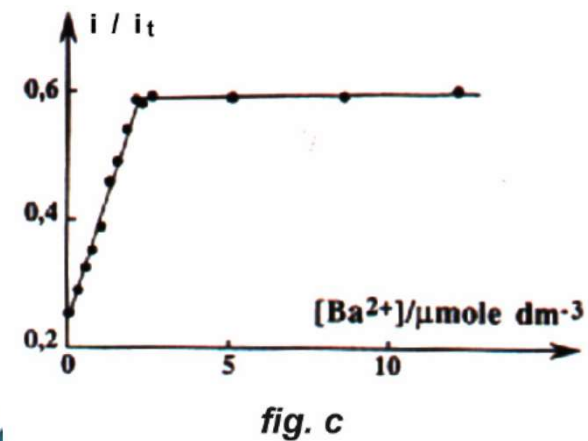
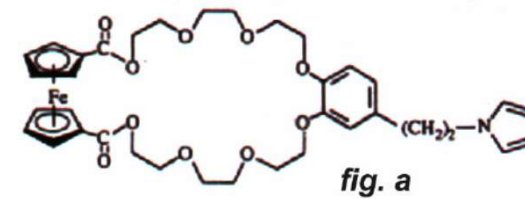
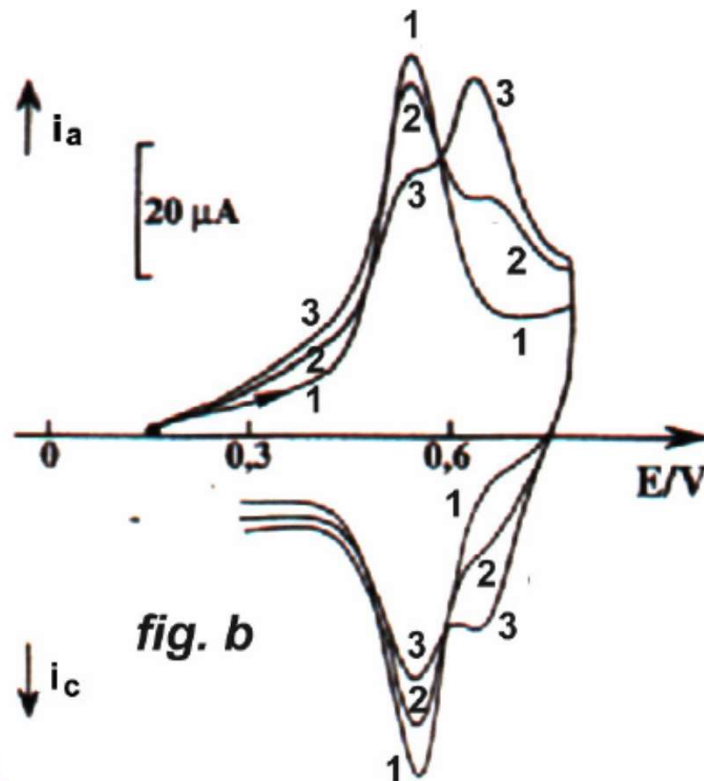


Exercices (6)

Exercice 6: reconnaissance et dosage du baryum par électrochimie

$$E^{\circ} = -2.92\text{V/ENH}$$

1. Expliquer pourquoi sa détection et sa quantification sont impossibles par polarographie
2. Electrolyse du baryum à l'aide d'un système redox complexant



Exercices (7)



Enregistrement en l'absence de baryum

Repérer le pic aller et indiquer son potentiel. La réaction correspond-elle à une oxydation ou une réduction

Même question pour le pic retour

Le système est-il rapide ou lent?

Enregistrement en présence de baryum

Qu'observe-t-on?

Déduire la valeur de $V = E_{\text{complexé}} - E_{\text{libre}} = RT/F \cdot \ln(K_{\text{red}}/K_{\text{ox}})$

L'oxydation stabilise-t-elle le complexe?

Etalonnage

Indiquer le domaine de linéarité de l'étalonnage

Expliquer l'origine du palier

A quel potentiel feriez-vous la mesure et pourquoi?

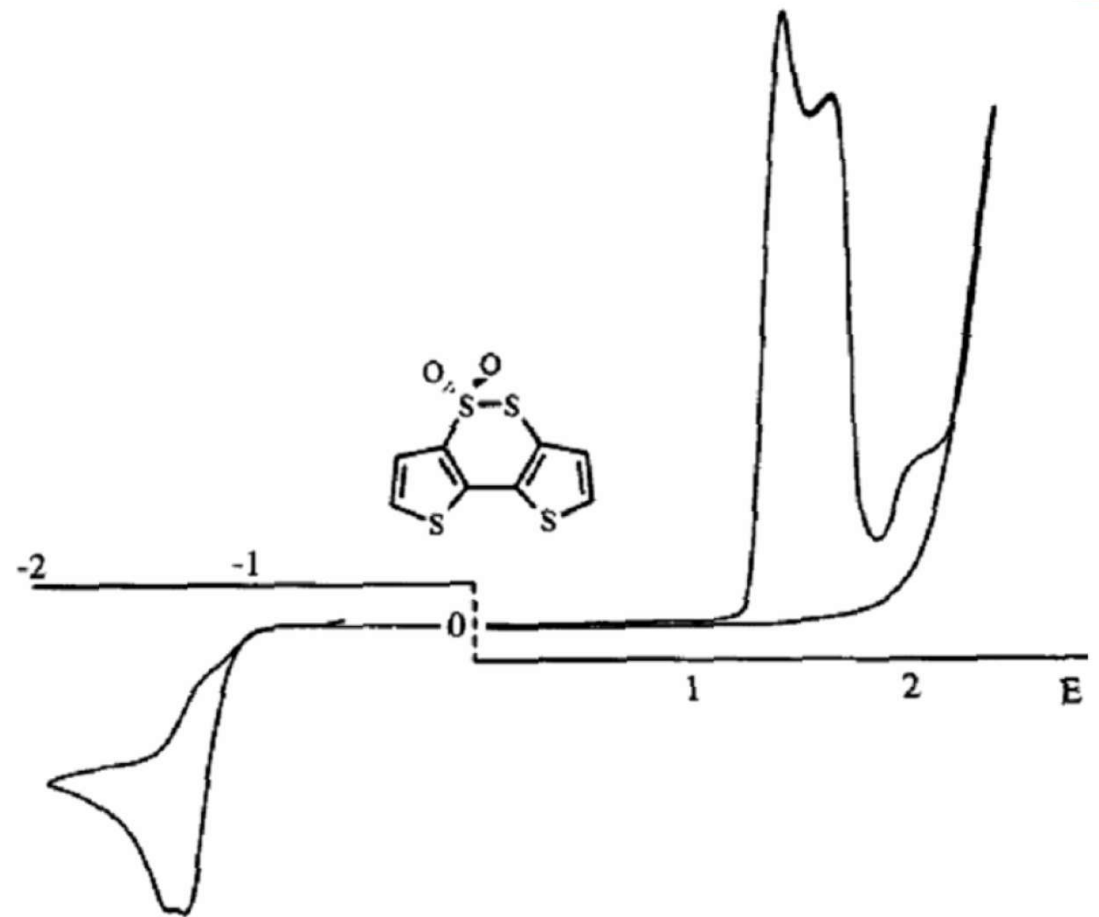
Les courbes se coupent toutes à 0.6V. Peut-on utiliser ce potentiel? Quel caractèreistique a ce potentiel?


Exercices (8)

Exercice 7 : Mécanismes d'oxydo-réduction

Conditions : acétonitrile + BF_4NBU_4 0.1M,
ECS, 200mV/s, $C=10^{-2}\text{M}$

1. Le dispositif utilisé peut-il comporter une électrode à disque tournant (EDT)
2. Le système est-il réversible dans sa partie anodique, cathodique?
3. Relever les trois potentiels d'oxydation et les deux potentiels de réduction. Exprimer ces valeurs en V/ECS et en V/ENH





Exercice 8: Equilibrer les réactions suivantes et indiquer si il s'agit d'oxydations ou de réductions

- $\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}$
- $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{CO}_2$
- $\text{CN}^- / \text{CNO}^-$

Exercice 9 : On applique à une électrode un potentiel de 0.25V/ECS

- $\text{Fe}^{3+} 0.1\text{M} + \text{Fe}^{2+} 0.01\text{M}$ (pH=0), électrode de platine
- $\text{CrO}_4^{2-} 0.01\text{M} + \text{CrO}_2^- 0.001\text{M}$ (pH=14), électrode de platine

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} 0.77\text{V}/\text{ENH}$ $\text{CrO}_4^{2-} / \text{CrO}_2^- -0.12\text{V}/\text{ENH}$ $E_{\text{ECS}}=0.25\text{V}/\text{ENH}$

Co(II)-salen

Expliquer l'allure des
voltampérogrammes

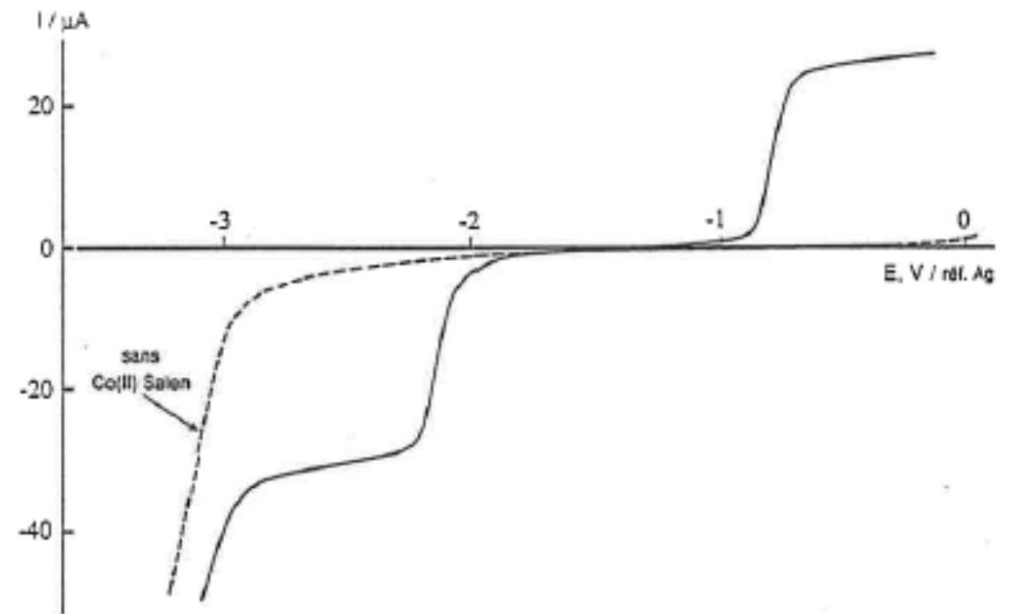
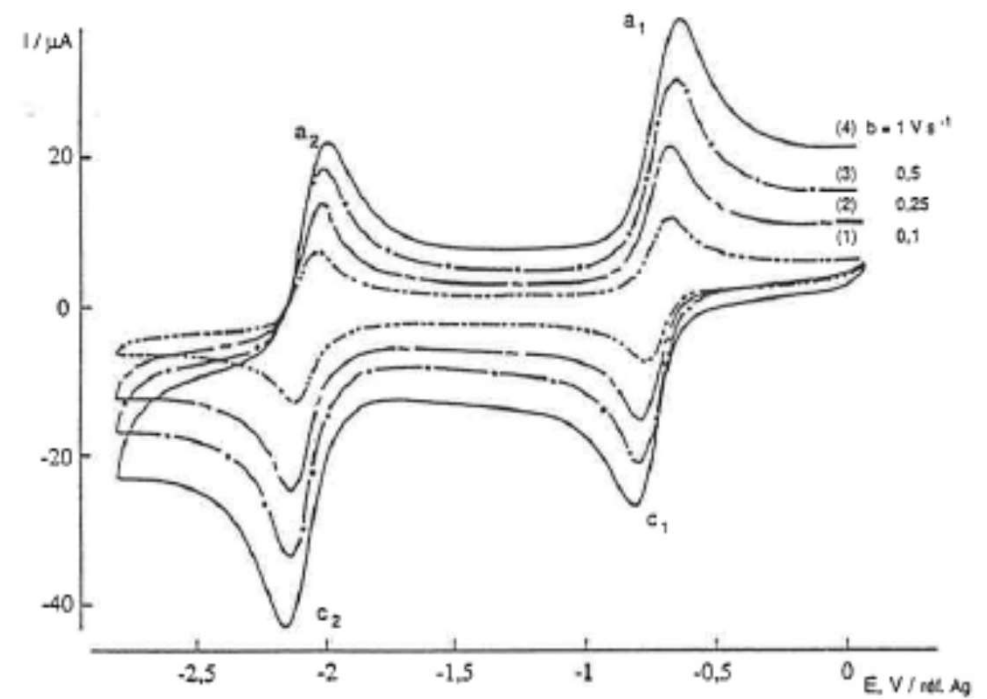


Figure 1



On sait que

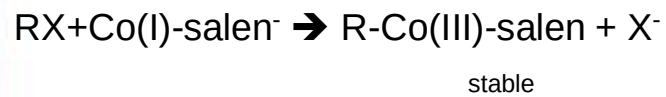


Figure 3 : R-Co(III)-salen

Figure 4 : Co(II)-salen + RX

Expliquer l'allure des courbes

Une coulométrie à -2.5V sur la solution figure 4 me
jeu 1 Faraday/mole de C₄H₉Br

On obtient C₄H₁₀ (en présence d'eau).

En fin de réaction courbe correspondant à Co(I)-sa
seul

Montrer que Co(I)-salen- permet une réduction
catalytique et préciser le schéma.

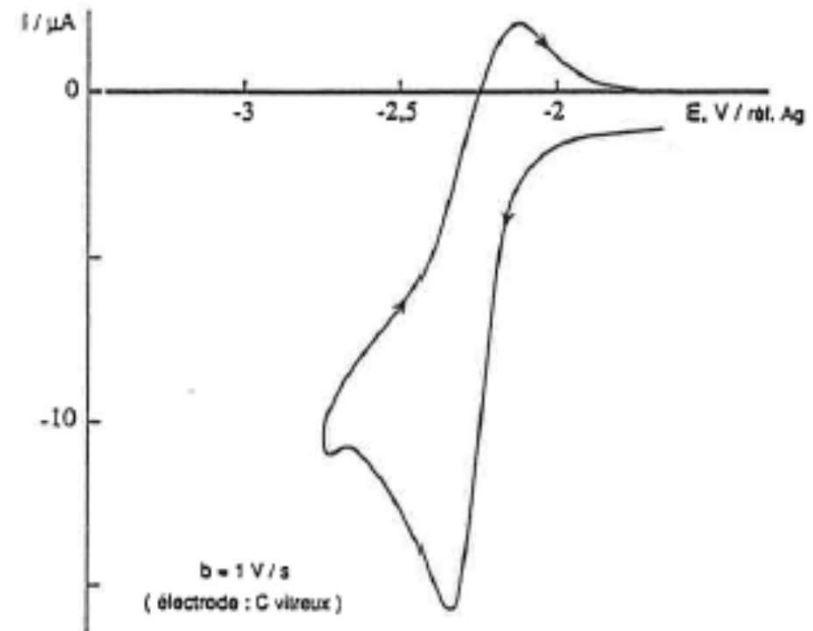


Figure 3

