

*LES METHODES
ELECTROCHIMIQUES
D'ANALYSE*

Introduction

Les méthodes électrochimiques sont basées sur des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur

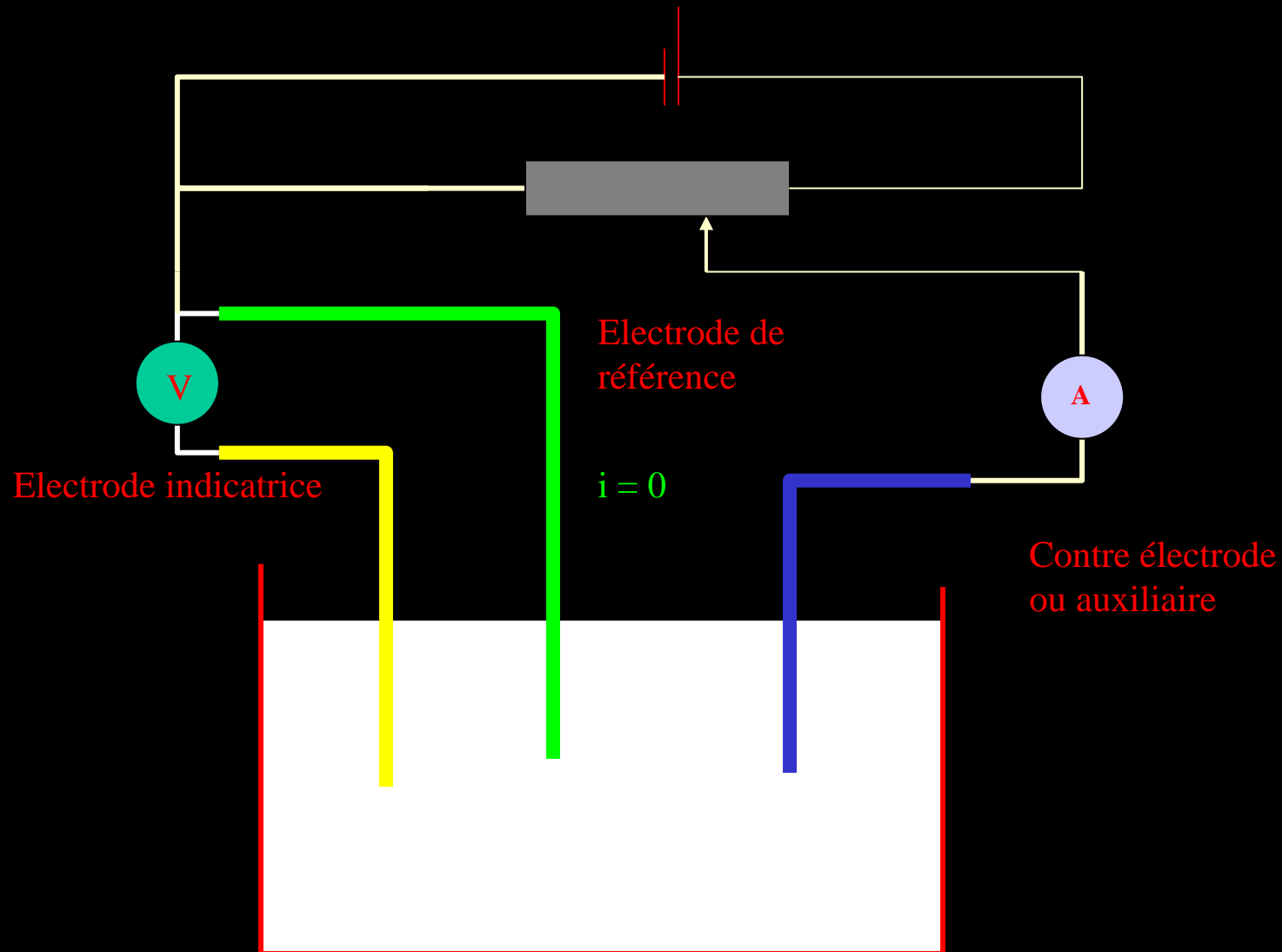
Avantages

- *Ces méthodes sont appliquées dans les dosages chimiques quantitatifs.*
- *Le point d'équivalence est beaucoup plus facile à déterminer.*
- *Il apparaît souvent comme un point singulier de la courbe.*
- *Les courbes $i(E)$ étant des demi-droites, le point d'équivalence est déterminé de façon asymptotique*
- *La possibilité de travailler avec des concentrations faibles*
- *La possibilité de travailler en présence d'autres espèces (non électroactives)...*

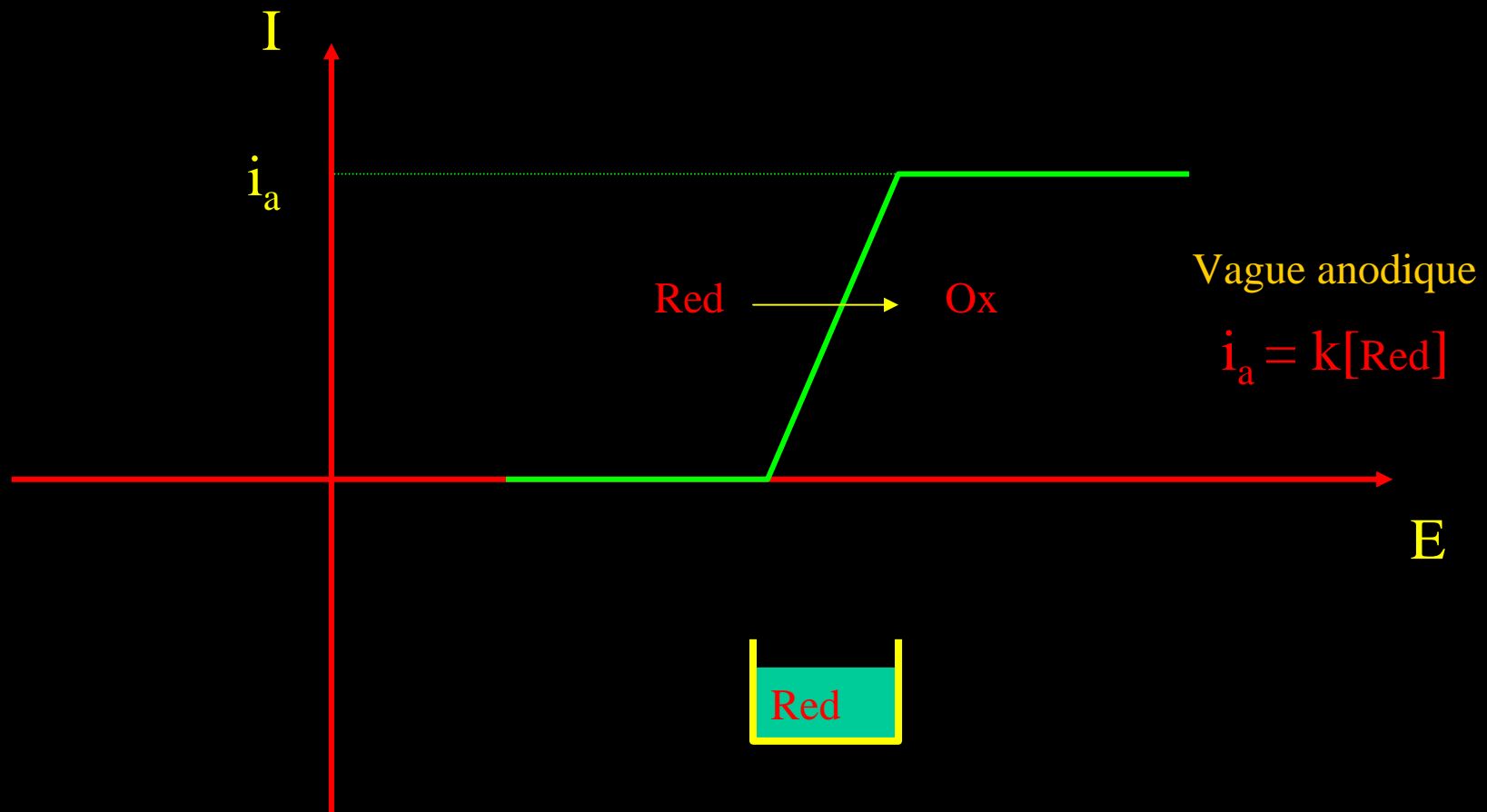
Plan de l'étude

- *Courbes intensité potentiel*
- *La potentiométrie à intensité nulle*
- *La potentiométrie à courant imposé*
- *L'ampérométrie*
- *Prévision des courbes de dosage*

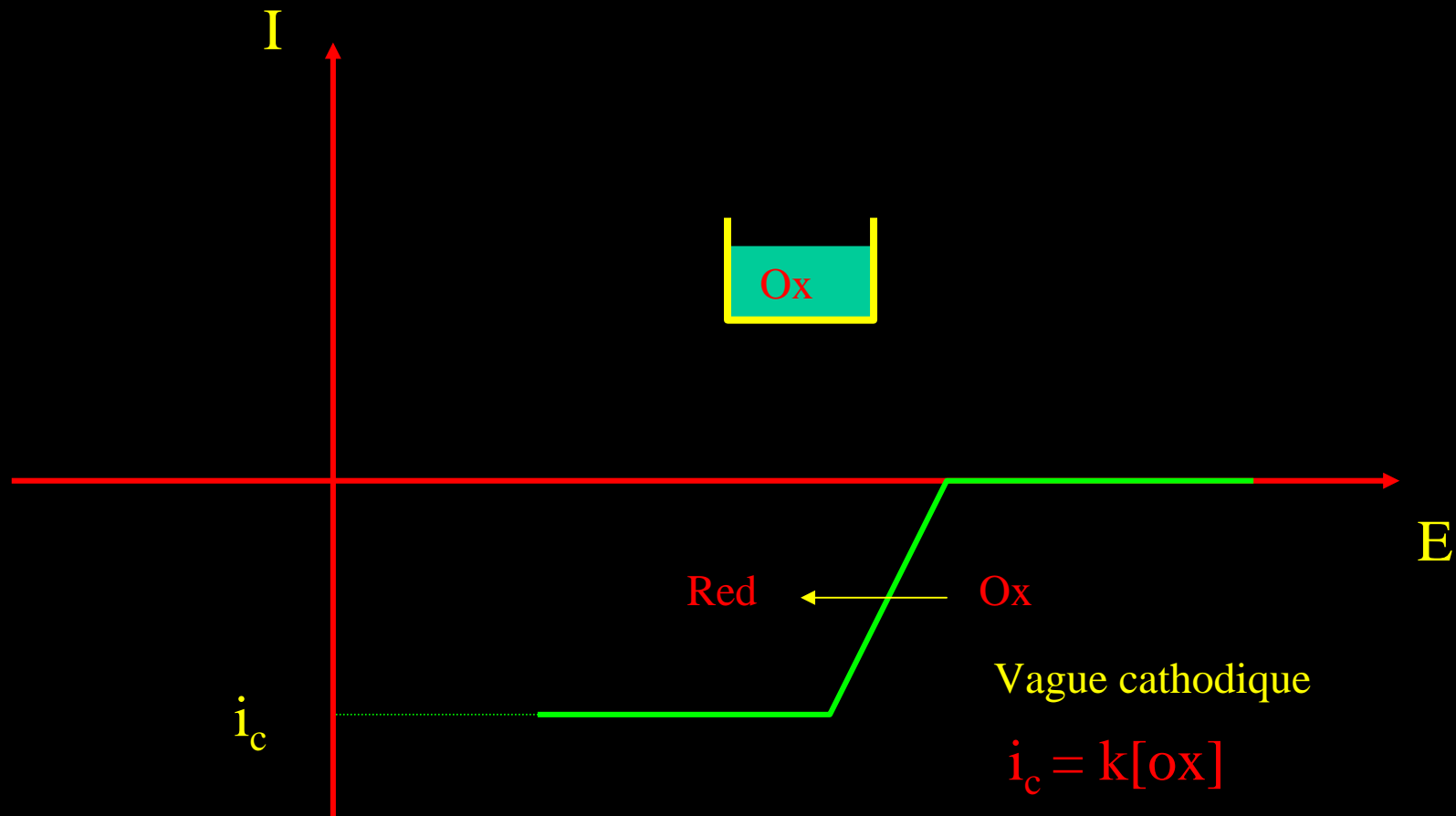
Courbes $i=f(E)$ Montage



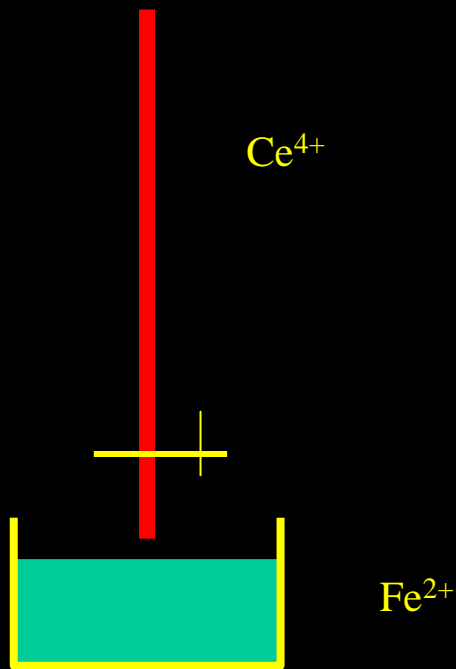
$i=f(E)$ cas d'un réducteur



$i=f(E)$ cas d'un oxydant



$i=f(E)$ *Présence de plusieurs espèces*



Objectif:

- Tracer les courbes intensité-potentiel $i=f(E)$ à:

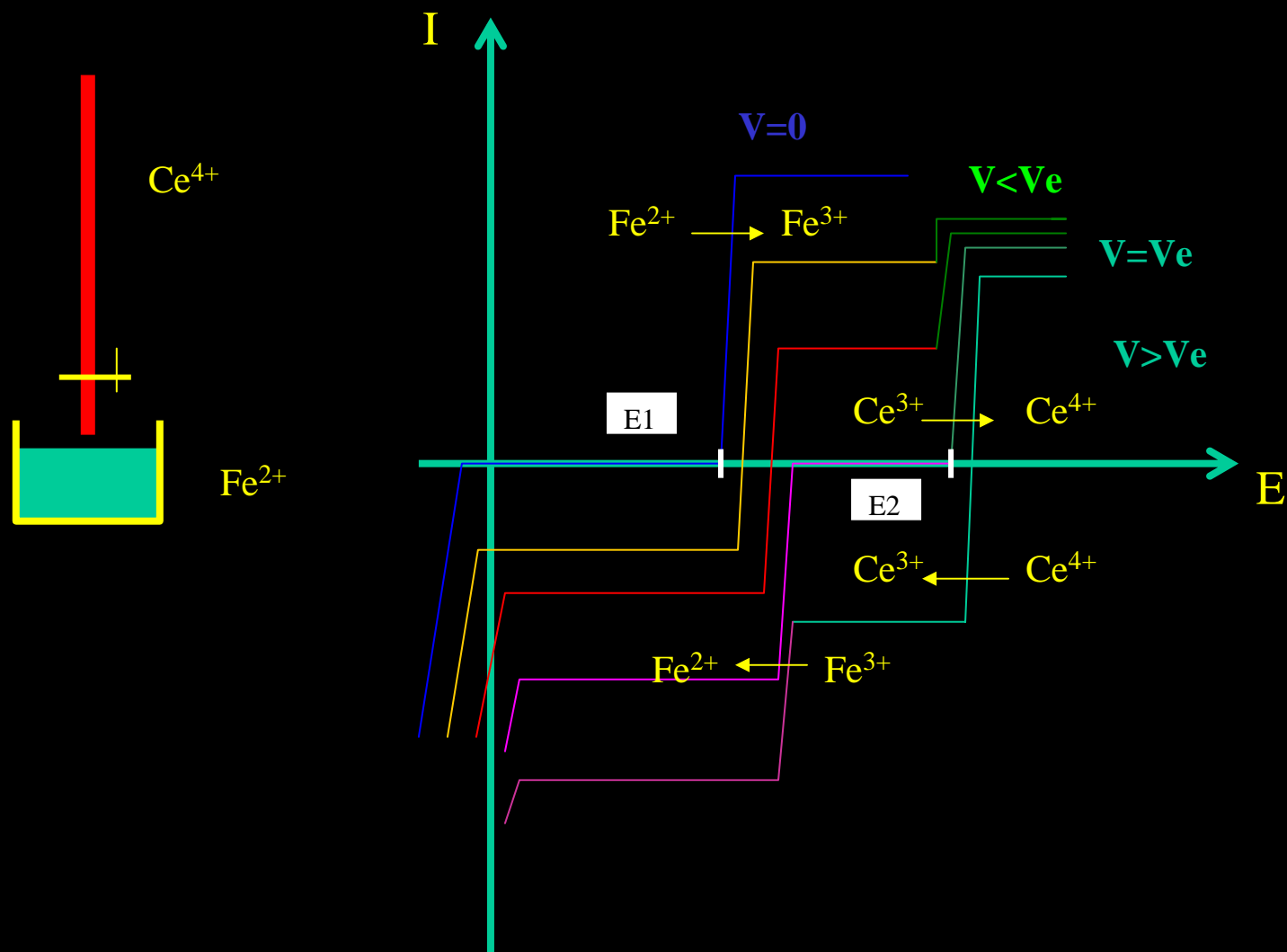
$$V_{\text{Ce}} = 0 \quad V_{\text{Ce}} < V_e \quad V_{\text{Ce}} = V_e \quad V_{\text{Ce}} > V_e$$

- Prévoir les courbes de dosage potentiométrique à $i=0$, à intensité imposée et ampérométrique

Tableau préliminaire

<i>Espèces présentes dans le bécher</i>	$V_{Ce} = 0$	$V_{Ce} < V_e$	$V_{Ce} = V_e$	$V_{Ce} > V_e$
<i>Réducteurs: i(anodique)</i>	Fe ²⁺	Fe ²⁺ Ce ³⁺	Ce ³⁺	Ce ³⁺
<i>Oxydants: i(cathodique)</i>		Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺ Ce ⁴⁺
<i>Bilan courants</i>	i (anodique)	i (anodique) i (cathodique)	i (anodique) i (cathodique)	i (anodique) i (cathodique)

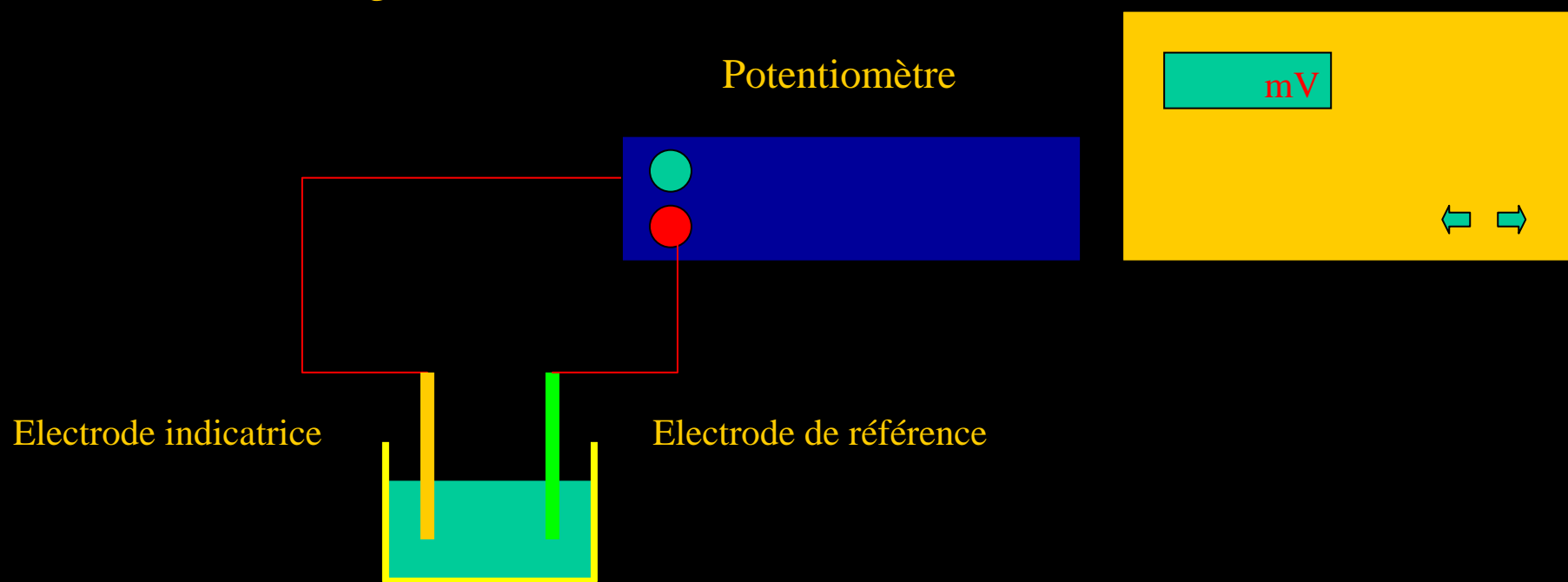
Courbes intensité potentiel



La potentiométrie à courant nul

Potentiométrie classique

Montage:



La potentiométrie à courant nul

Méthode préconisée pour les systèmes rapides

Electrodes de références:

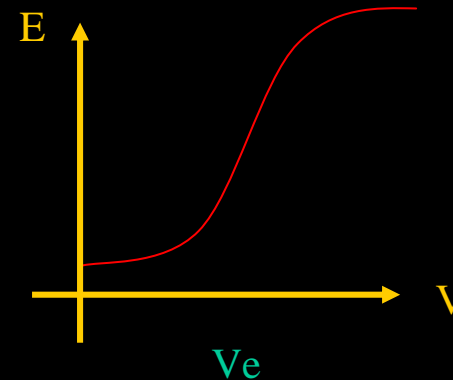
Calomel

Sulfate mercurieux

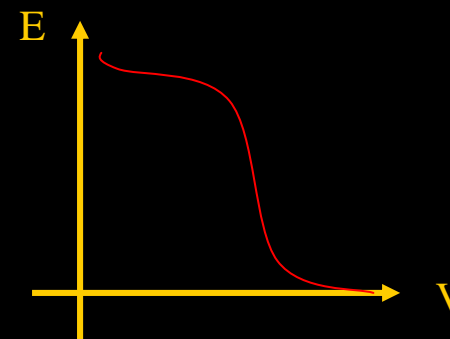
Electrodes indicatrices:

Pt Ag Ag-Hg

Forme des courbes:



ou



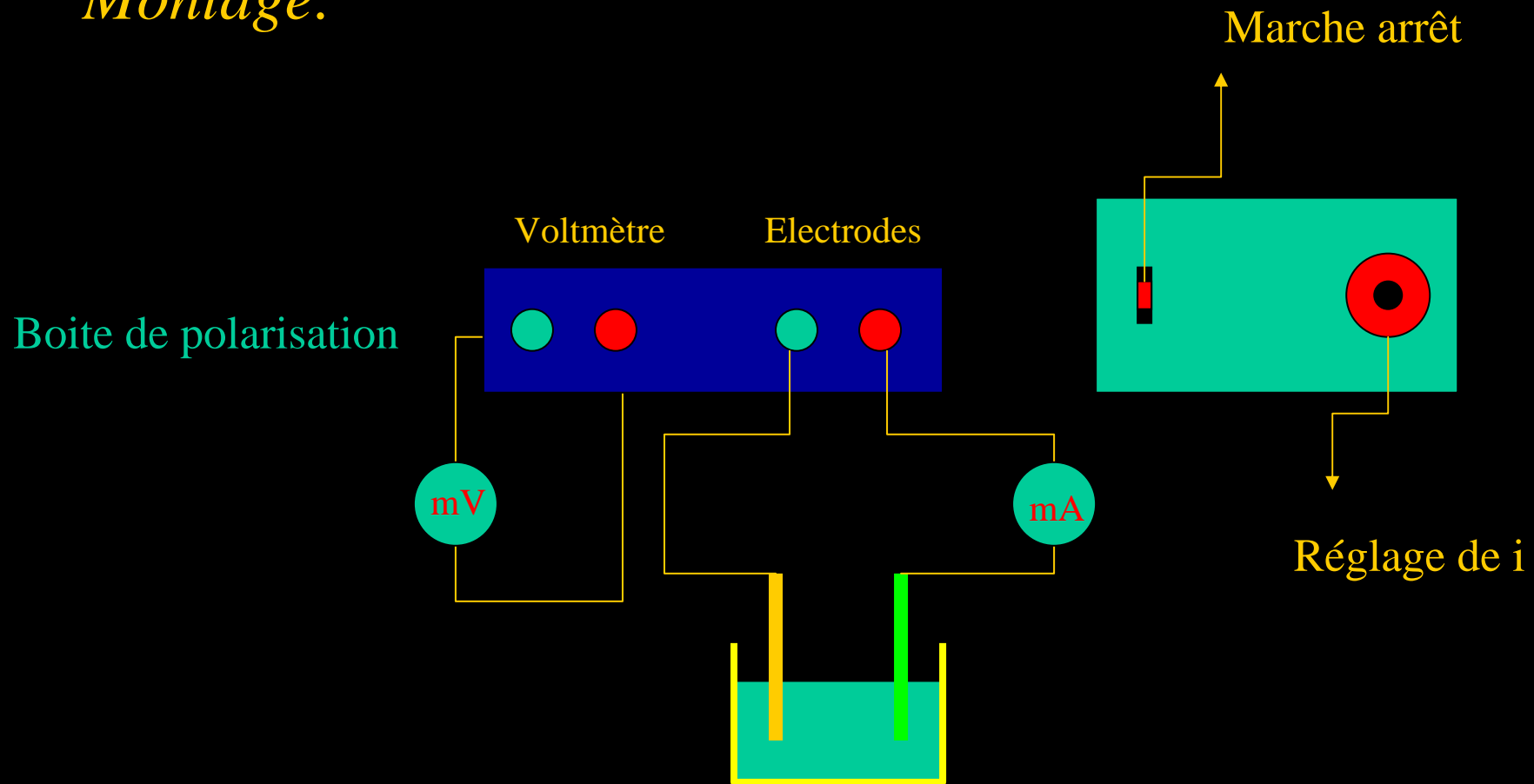
La potentiométrie à intensité nulle

Technique:

- *Agitation continue et constante*
- *Serrer les points autour du point d'équivalence
(important pour déterminer le volume équivalent)*

La potentiométrie à courant imposé

Montage:



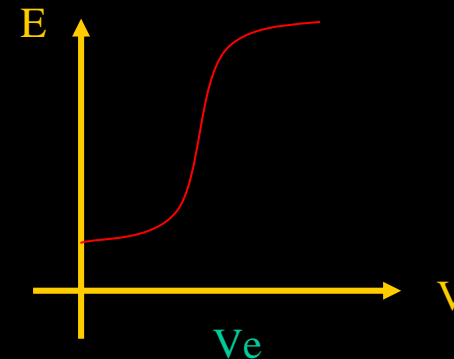
La potentiométrie à courant imposé

Deux types de montage:

Avec une électrode de référence et une indicatrice:

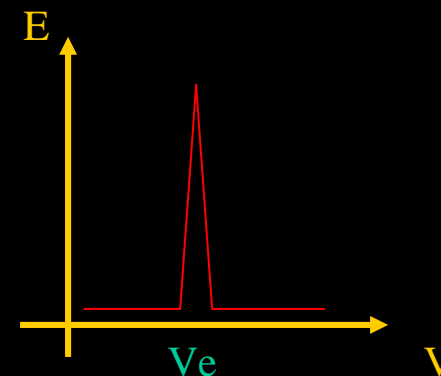
Préconisé surtout pour les systèmes lents (au moins un des deux)

Type de courbe:



Avec deux électrode indicatrices:

Type de courbe:



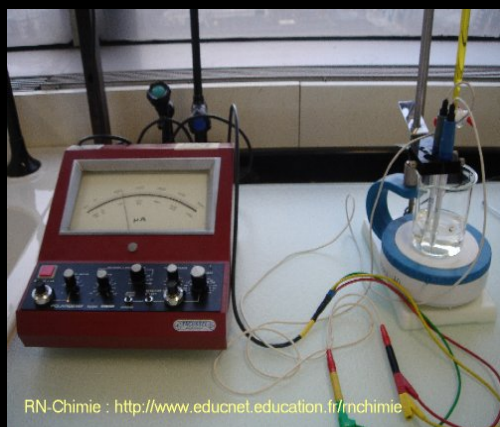
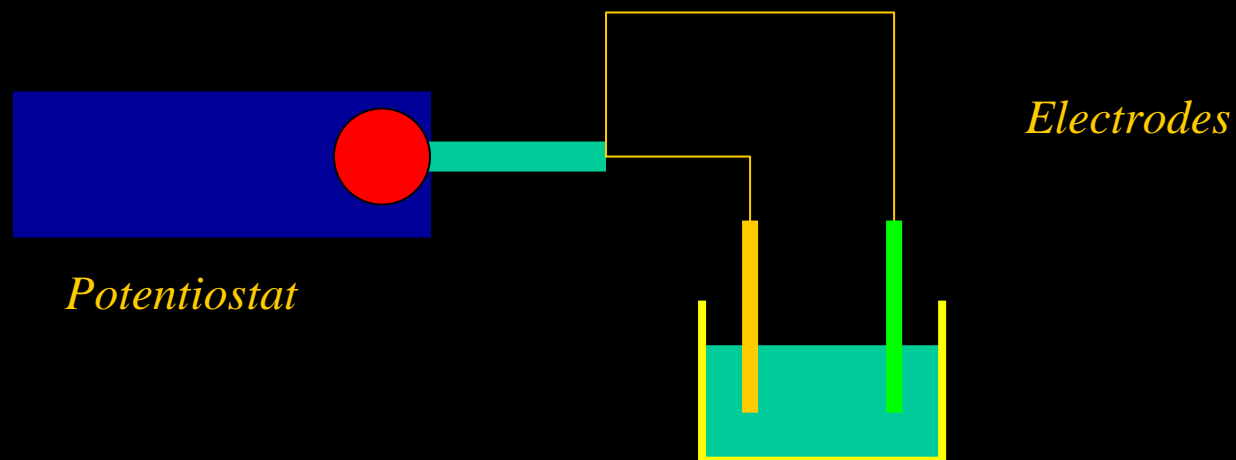
Remarque:

En présence de deux électrodes identiques on parle de bipotentiométrie

La potentiométrie à tension imposée

Ampérométrie

Montage



*Attention au branchement des électrodes
il n'y a qu'une entrée, avec deux fiches*

Photo: Labo ENCPB

La potentiométrie à tension imposée

Ampérométrie

Potentiostat

Allumer l'appareil

Fixer le tension

Choix du calibre

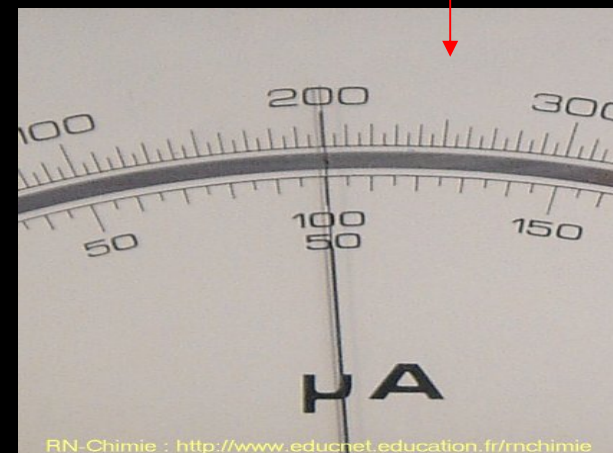
Echelle de graduations



stand-by

Calibre

Photos: Labo ENCPB

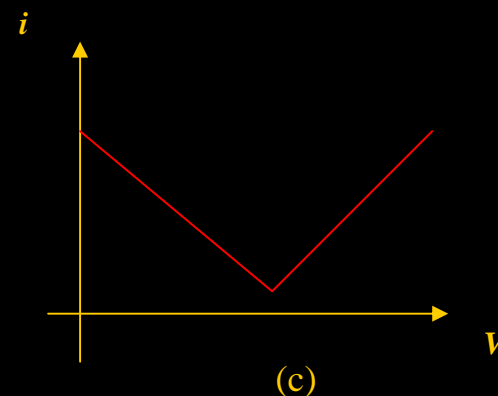
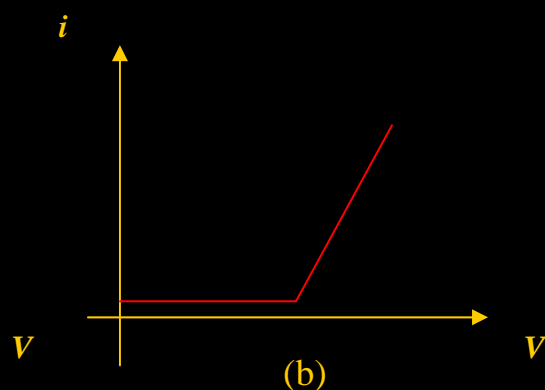
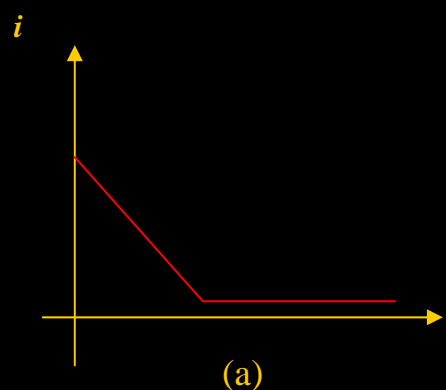


La potentiométrie à tension imposée

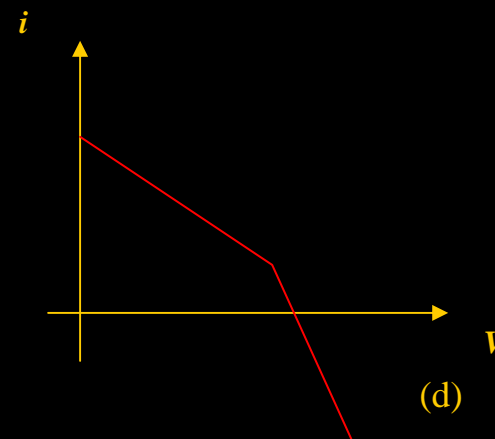
Ampérométrie

Type de courbes selon le choix des électrodes:

Référence + Indicatrice :



- (a) espèce titrée est électroactive
- (b) espèce titrante est électroactive
- (c) les deux espèces sont électroactives
(deux oxydations ou deux réductions)
- (d) les deux espèces sont électroactives
(Une oxydation et une réductions)

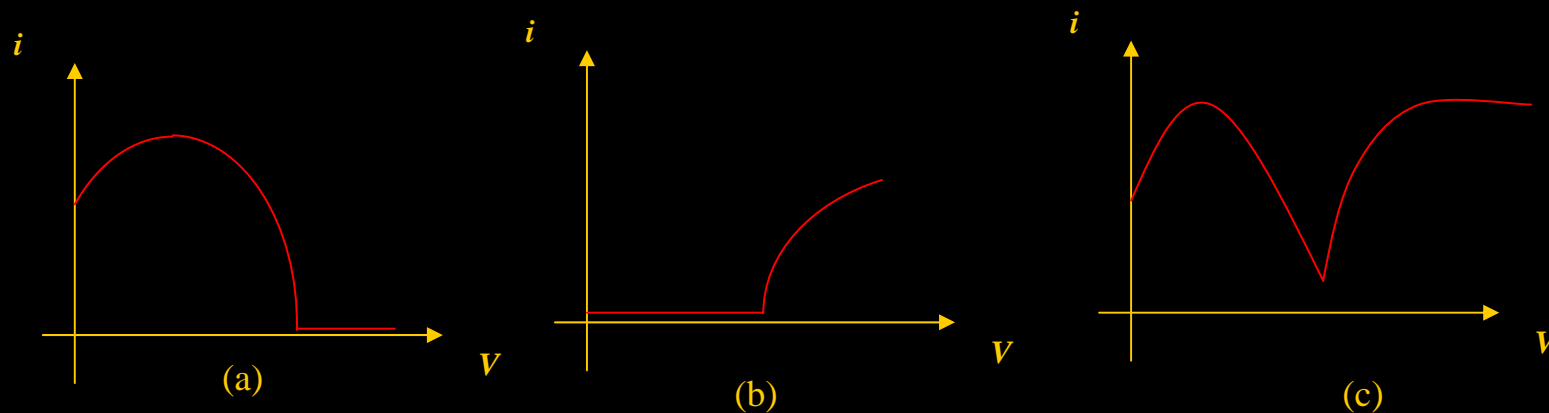


La potentiométrie à tension imposée

Ampérométrie

Type de courbes selon le choix des électrodes:

Indicatrice + Indicatrice :

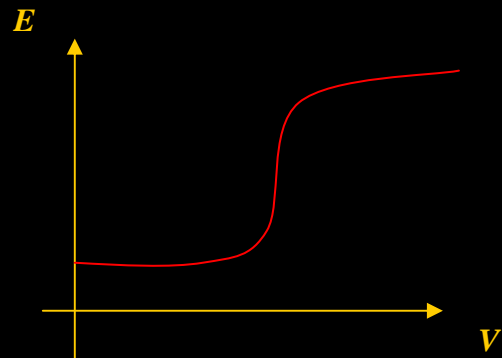


- (a) espèce titrée : système rapide*
espèce titrante : système lent
- (b) espèce titrante : système rapide*
espèce titrée : système lent
- (c) les deux espèces : systèmes rapides*

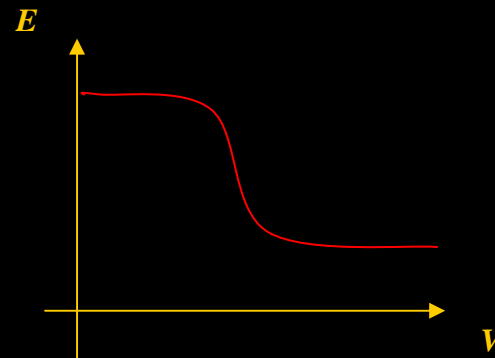
Prévision des courbes de dosage

Potentiométrie à courant nul:

L'électrode indicatrice prend le potentiel du couple en solution



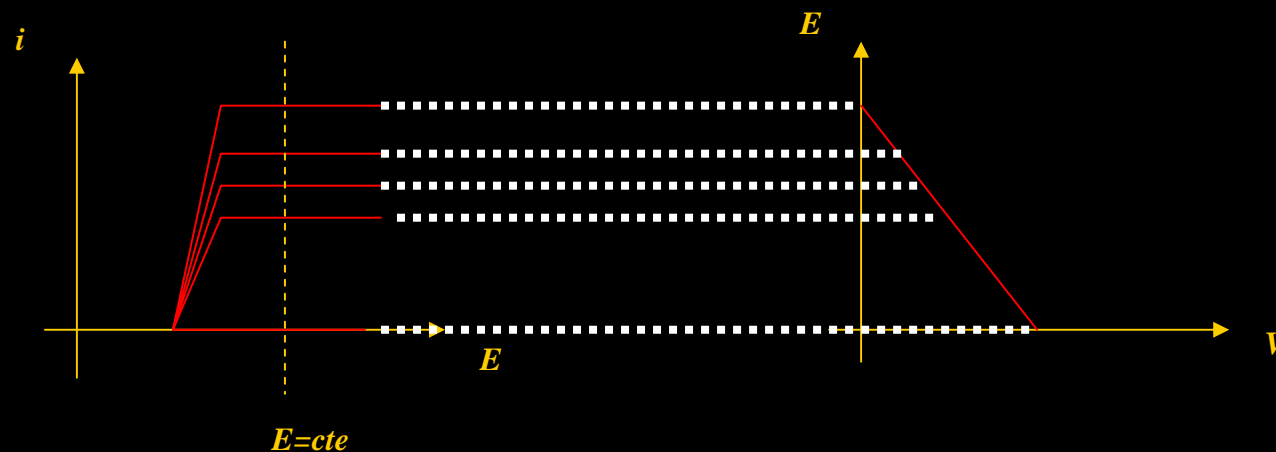
ou



Prévision des courbes de dosage

Ampérométrie:

Référence + Indicatrice: $i=K[\text{espèce électroactive}]$



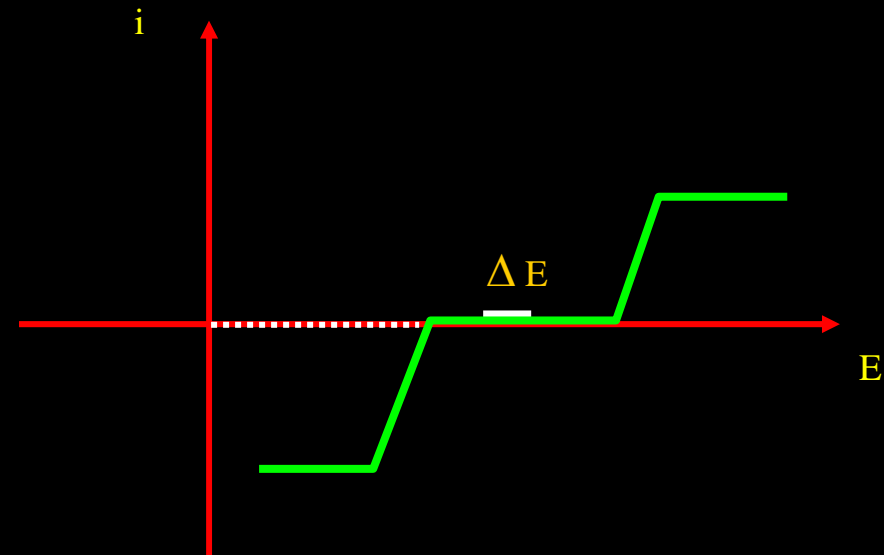
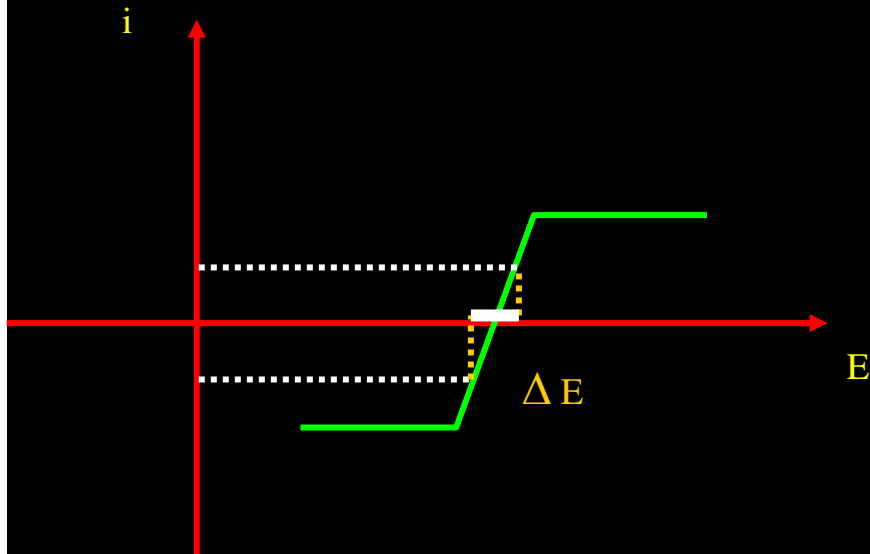
Prévision des courbes de dosage

Ampéromètre:

Indicatrice + Indicatrice : on mesure ΔE entre les deux électrodes

Systeme rapide $i \neq 0$

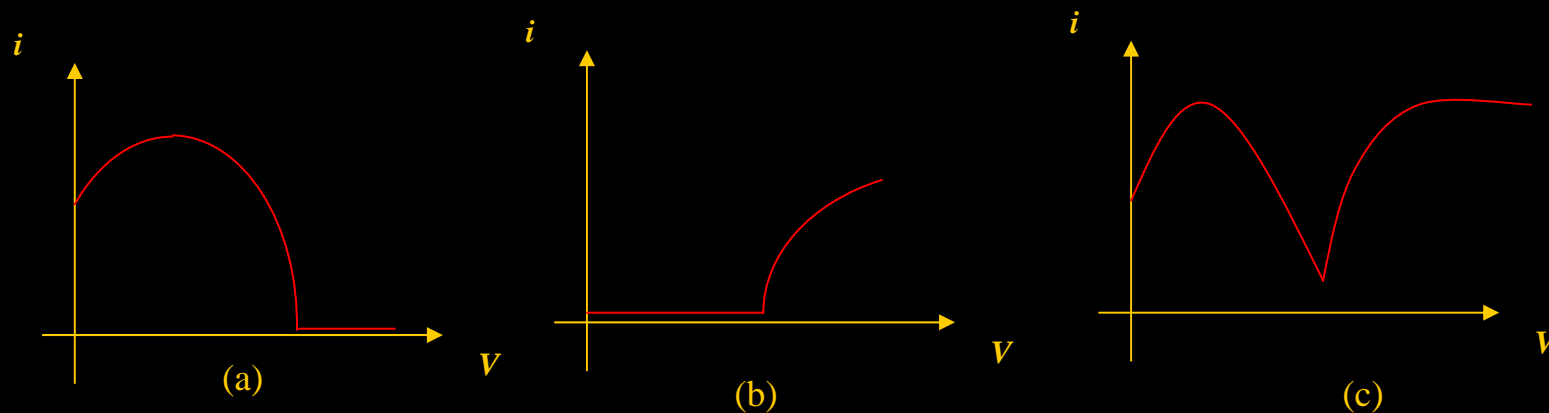
Systeme lent $i = 0$



Prévision des courbes de dosage

Ampérométrie:

Indicatrice + Indicatrice : on mesure ΔE entre les deux électrodes

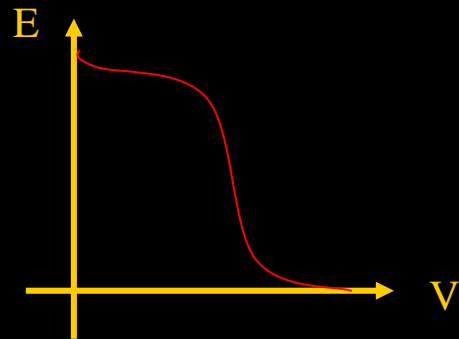


- (a) espèce titrée : système rapide
espèce titrante : système lent
- (b) espèce titrante : système rapide
espèce titrée : système lent
- (c) les deux espèces : systèmes rapides

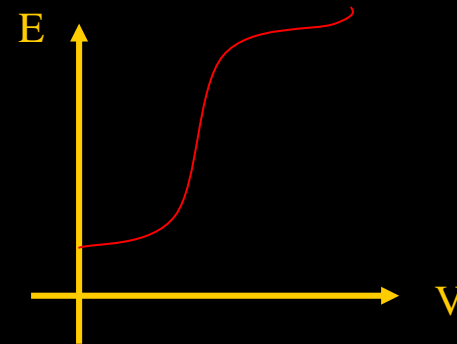
Prévision des courbes de dosage

Potentiométrie à intensité imposée:

Indicatrice + Référence : on mesure ΔE entre les deux électrodes



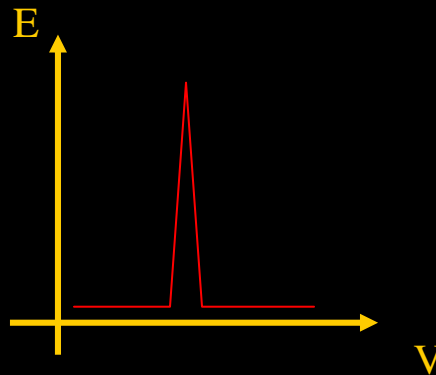
ou



Prévision des courbes de dosage

Potentiométrie à intensité imposée:

Indicatrice + Indicatrice: On mesure ΔE entre les deux électrodes



Le potentiel est le même sur chaque électrode avant et après l'équivalence ce qui donne $\Delta E = 0$. Par contre à l'équivalence les potentiels sont différents ce qui explique le saut de ΔE

Remarque:

*En présence de deux électrodes identiques
on parle de biampérométrie*