

Méthodes électrochimiques d'analyse

Jean-Louis Burgot

Editions
TEC
& **DOC**

Lavoisier

Méthodes électrochimiques d'analyse

Chez le même éditeur

Chimie analytique et équilibres ioniques

J.-L. Burgot, 2^e édition, 2011

Chimie analytique en solution – Principes et applications

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, 2^e édition, 2011

Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications – Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques

G. Burgot, J.-L. Burgot, 3^e édition, 2011

Dictionnaire de la chimie et de ses applications

C. Duval, R. Duval, J.-C. Richer, 2010

La cytométrie en flux

X. Ronot, D. Grunwald, J.-F. Mayol, J. Boutonnat, coord., 2006

Exercices de chimie organique

O. Lafont, J. Mayrargue, M. Vayssière, C. Martin, S. Ménager, 2^e édition, 2006

Chimie générale – Cours et exercices résolus

R. Didier, P. Grécias, 7^e édition, 2004

Chimie organique – Cours et exercices résolus

P. Grécias, 3^e édition, 2004

Génie de la réaction chimique – Traité de génie des procédés

D. Schweich, coord., 2001

Méthodes électrochimiques d'analyse

Jean-Louis Burgot

Docteur ès sciences pharmaceutiques et docteur ès sciences physiques
Professeur honoraire de chimie analytique



www.lavoisier.fr

Direction éditoriale : Emmanuel Leclerc
Édition : Élodie Lecoquerre
Fabrication : Estelle Perez
Couverture : Delphine Guéchet

Composition : IGS-CP
Impression : EMD

ISBN : 978-2-7430-1444-5
© 2012, Lavoisier SAS, Paris

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (20 rue des Grands Augustins – 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, d'autre part les analyses et courtes citations justifiées dans le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 1er juillet 1992 – art. L. 122-4 et L. 122-5 et Code pénal art. 425).

À la mémoire de mes parents... personnes exceptionnelles
À mon épouse et collègue, Gwénola, pour qui tout semble facile
À mes deux filles

Remerciements

Je remercie vivement :

Monsieur le Professeur André Tallec, Professeur à l'université de Rennes 1

Monsieur le Professeur Gilles Bouet, Professeur à l'université d'Angers

Monsieur Jean-Pierre Neiva, Professeur de lettres classiques

Tous les trois m'ont manifesté une marque d'amitié en acceptant de relire le manuscrit de ce livre.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur André Darchen qui, avec André Tallec, m'ont amené à m'intéresser à l'électrochimie.

Je tiens à remercier, enfin, Monsieur Emmanuel Leclerc (directeur éditorial) et Madame Élodie Lecoquerre (éditrice) des éditions Lavoisier pour la compréhension et le savoir-faire qu'ils ont manifestés au cours de l'édition de ce livre.

Table des matières

Avant-propos	1
--------------------	---

Première partie

Généralités

Chapitre 1

Rappels et définitions concernant les cellules électrochimiques

1. Terminologie	5
2. Rappels concernant les cellules électrochimiques	6
3. Caractéristiques des réactions électrochimiques	11

Chapitre 2

Vues actuelles sur l'interface métal-solution

1. Modèle simplifié de la double couche électrochimique	13
2. Autres modèles de la double couche	14
3. Différence de potentiel au niveau de la double couche	16

Chapitre 3

Potentiels d'électrodes – Intensité dans une cellule électrochimique

1. Potentiel absolu d'une électrode : sa mesure ?	19
2. Mesure des variations de potentiel absolu d'une électrode	19
3. Potentiel et énergie des électrons	20
4. Signification de l'intensité	22
5. Vitesses des réactions électrochimiques	23

Chapitre 4

Étude qualitative des courbes intensité-potentiel

1. Principe de la détermination des courbes intensité-potentiel	25
2. Courbes intensité-potentiel : interprétation	27
3. Systèmes lents ou polarisables et systèmes rapides ou impolarisables.	28
4. Courbes intensité-potentiel des systèmes parfaitement impolarisables et polarisables	31

Chapitre 5

Potentiel électrochimique

1. Retour sur l'équation de Nernst – Potentiels standard	35
2. Potentiel électrochimique	37
3. Potentiel des électrodes	37
4. Force électromotrice d'une cellule et potentiels électrochimiques	40

Chapitre 6

Équation de Butler-Volmer

1. Expression de l'équation de Butler-Volmer	45
2. Quelques commentaires relatifs à l'équation de Butler-Volmer.	47
3. Le courant d'échange i_0 : critère quantitatif de réversibilité du système électrochimique	49
4. Droites de Tafel	50
5. « Insuffisance » de l'équation de Butler-Volmer	50

Chapitre 7

Phénomènes de transport en solution : diffusion : intensité limite : courbes intensité-potentiel réelles

1. Phénomènes de transport en solution	53
2. Le phénomène de diffusion	54
3. Transports vers l'électrode indicatrice lors de l'électrolyse	55
4. Intensité limite	58
5. Accessibilité des concentrations $[Ox]_{el}$ et $[Red]_{el}$ à partir des courbes intensité-potentiel en régime d'activation-diffusion stationnaire	60
6. Conditions de validité de la relation donnant l'intensité limite : exclusion de la migration	61

Chapitre 8

Transports par migration

1. Conductivité des solutions d'électrolytes forts.	63
---	----

2. Conductivité molaire et conductivité molaire limite des ions.	65
3. Mobilité ionique	66
4. Équivalence mobilité ionique, concentration molaire.	67
5. Nombres de transport	69
6. Suppression du courant de migration	71

Chapitre 9

Systèmes réversibles et irréversibles

1. Considérations générales	73
2. Place du concept de réversibilité dans l'étude théorique des méthodes électrochimiques d'analyse	76
3. Sur le concept de réversibilité en chimie	77

Chapitre 10

Équations des courbes intensité-potentiel en régime stationnaire

1. Équation de la courbe intensité-potentiel d'un système rapide (en régime stationnaire)	79
2. Équation de la courbe intensité-potentiel d'un système lent.	82
3. Cas des systèmes quasi réversibles	83
4. Indicateurs électrochimiques.	85

Chapitre 11

Prévision des réactions électrochimiques aux électrodes

1. Prévision des réactions électrochimiques lorsque le transfert de charge et le transport des espèces électro-actives sont infiniment rapides	93
2. Prévision des réactions électrochimiques lorsque la cinétique de transfert de charge est limitante	95
3. Prévisions lorsque les cinétiques de transfert de charges et les phénomènes de transport sont l'un et l'autre lents.	97

Chapitre 12

Prévision des réactions électrochimiques dans une cellule électrochimique : conditions d'une électrolyse

1. Cas où les réactions électrochimiques et le déplacement des espèces sont infiniment rapides	101
2. Utilisation des courbes intensité-potentiel.	102
3. Différence de potentiel minimale à appliquer pour le fonctionnement d'une cellule en électrolyse.	112

*Chapitre 13***Évolution des courbes intensité-potentiel au cours d'une réaction chimique**

1. Étude qualitative	115
2. Étude quantitative	118

*Deuxième partie***Méthodes électrochimiques d'analyse***Chapitre 14*

Quelques définitions concernant les méthodes électrochimiques d'analyse	123
--	------------

*Chapitre 15***Polarographie**

1. L'électrode à gouttes de mercure	128
2. Notions concernant l'appareillage en polarographie	131
3. Aspects théoriques	132
4. Influence de différents facteurs sur le courant polarographique	137
5. Quelques aspects pratiques de la polarographie	138
6. Possibilités analytiques de la méthode	144
7. La polarographie dans le domaine de la chimie physique	148
8. Quelques exemples d'applications	149

*Chapitre 16***Méthodes polarographiques modernes**

1. Courant résiduel et courant capacitif en polarographie conventionnelle	155
2. Polarographie à échantillonnage	157
3. Polarographie à tension en dents de scie imposée (« <i>Fast linear sweep voltammetry</i> »)	159
4. Polarographies à impulsions	163
5. Polarographie à tension sinusoïdale surimposée	170

*Chapitre 17***Chronoampérométrie**

1. Principe	175
2. Relation de Cottrell	176
3. Applications	177

Chapitre 18

Voltammétrie cyclique

1. Méthodes voltamétriques avec balayage linéaire de potentiel.	179
2. Principe de la voltammétrie cyclique	180
3. Description qualitative des phénomènes	180
4. Aspects théoriques.	182
5. Applications de la voltammétrie cyclique.	183

Chapitre 19

Méthodes voltamétriques par redissolution : redissolution anodique

1. Principe de la « redissolution » anodique « <i>anodic stripping voltammetry</i> »	185
2. Électrodes de travail utilisées	187
3. Aspects quantitatifs	188
4. Aspects analytiques	190
5. Voltammétrie par « redissolution » cathodique	191
6. Voltammétrie par « redissolution » après adsorption « <i>adsorptive stripping voltammetry</i> »	192

Chapitre 20

Ampérométrie

1. Principe.	195
2. Généralités	196
3. Ampérométrie avec une électrode indicatrice et une électrode de référence	197
4. Ampérométrie avec deux électrodes indicatrices ou biampérométrie.	212
5. Appareillage.	219
6. Possibilités analytiques de l'ampérométrie	219
7. Quelques exemples d'applications	221

Chapitre 21

Conductométrie

1. Rappels théoriques	223
2. Mesure de la résistance et de la conductivité des solutions	228
3. Titrages conductométriques	229
4. La conductométrie, méthode de titrage linéaire.	236
5. Caractéristiques des titrages conductométriques	239
6. La conductométrie en chimie physique : détermination de constantes d'équilibre en solution	240

7. Quelques applications de la conductométrie	240
8. Titrages haute fréquence ou titrages oscillométriques	242

Chapitre 22

Généralités sur la potentiométrie

1. Principe général de la méthode	243
2. Potentiel de jonction	244
3. Les électrodes de référence	246
4. Les électrodes indicatrices	252
5. Instrumentation	254
6. Potentiel d'équilibre et potentiel pris par l'électrode indicatrice	254

Chapitre 23

Définitions et détermination du pH

1. Définitions du pH et conséquences	257
2. Détermination du pH	262

Chapitre 24

Potentiométrie avec capteurs chimiques : électrodes sélectives

1. Les électrodes sélectives : quelques propriétés générales	267
2. Quelques électrodes sélectives	274

Chapitre 25

Titrages potentiométriques

1. Principe	289
2. Titrages à intensité nulle avec une électrode indicatrice et une de référence	290
3. Titrages potentiométriques à intensité imposée	299
4. Aspects pratiques	308
5. Quelques caractéristiques des titrages potentiométriques	310
6. Domaines d'applications	310
7. Exemples d'applications	311

Chapitre 26

Chronopotentiométrie

1. Différents types de chronopotentiométrie	313
2. Conditions d'utilisation de la technique	314
3. Aspects théoriques : équation de Sand	314
4. Applications analytiques de la chronopotentiométrie	316

Chapitre 27

Électrogravimétrie – Séparation par électrolyse

1. Généralités	319
2. Électrolyse à courant constant	322
3. Électrolyse à tension contrôlée	325

Chapitre 28

Coulométrie

1. Lois de Faraday	329
2. Conditions requises pour réaliser une détermination coulométrique	330
3. Coulométrie directe à potentiel imposé	330
4. Titrages coulométriques : coulométrie indirecte à intensité constante	338

Chapitre 29

Capteurs chimiques électrochimiques

1. Définition des capteurs chimiques et constitution de principe	355
2. Quelques généralités concernant les capteurs chimiques	356
3. Classification des capteurs chimiques	357
4. Les capteurs potentiométriques	357
5. Capteurs faradaïques (ou ampérométriques)	361
6. Capteurs conductométriques	365
7. Caractéristiques que doivent posséder les capteurs	365

Chapitre 30

Biocapteurs électrochimiques

1. Généralités sur les biocapteurs	367
2. Biocapteurs ampérométriques	372
3. Biocapteurs potentiométriques	386
4. Biocapteurs conductométriques	388
5. Tendances actuelles et à venir	391
6. Quelques exemples d'applications	393

Chapitre 31

Détecteurs électrochimiques en chromatographie liquide

1. Les différents détecteurs en chromatographie liquide et les détecteurs électrochimiques	396
2. Schéma général d'un appareillage de LCEC	398

3. Convection forcée – Phénomène hydrodynamique	398
4. Conditions essentielles pour un bon fonctionnement d'un appareillage de LCED et propriétés d'un détecteur électrochimique idéal	399
5. Détecteurs ampérométriques	400
6. Détecteurs coulométriques	409
7. Dispositifs permettant d'améliorer la sélectivité : détecteurs en série et en parallèle . . .	410
8. Détecteurs potentiométriques	411
9. Détecteurs conductométriques	413
10. Performances des détecteurs électrochimiques	414
11. Détection électrochimique et chromatographies liquides avec microcolonnes capillaires (chromatographie ultraperformante)	415
12. Domaine d'application et dérivatisation	416
13. Quelques applications	418
14. Détecteurs électrochimiques et électrophorèse capillaire	419

Troisième partie

Appendices : aspects théoriques complémentaires

Appendice 1

Impossibilité de mesurer les potentiels absolus des électrodes : mesure de leurs variations

1. Potentiel absolu d'une électrode	423
2. Mesure des variations de potentiel absolu d'une électrode	424
3. Potentiel absolu et relatif des électrodes	427
4. Potentiels standard des couples : convention de l'IUPAC et convention américaine	428
5. Impossibilité de mesurer le potentiel de Galvani d'une phase	431
6. Sur l'absence de signification physique de la différence de potentiel entre deux phases non identiques	431

Appendice 2

Relation exprimant le potentiel électrochimique

1. Condition d'équilibre à une interface (variables d'état usuelles)	433
2. Potentiel électrochimique	434

Appendice 3

Obtention de l'équation de Butler-Volmer

1. Équilibre chimique	437
2. Établissement de l'équation de Butler-Volmer	439

Appendice 4

Surtension de concentration	449
--	-----

Appendice 5

Transformées de Laplace	451
--------------------------------------	-----

*Appendice 6***Seconde loi de Fick**

1. Considérations supplémentaires concernant la diffusion	455
2. Deuxième loi de Fick	457
3. Début de résolution de l'équation différentielle partielle du deuxième ordre (3).....	459

*Appendice 7***Équation de Cottrell et extensions**

1. Équation de Cottrell	461
2. Extensions.....	465

*Appendice 8***Équation d'Ilkovic**

1. Système électrochimique rapide.....	471
2. Proportionnalité entre intensité limite et concentration de la substance électroactive en polarographie conventionnelle dans le cas d'un système lent ...	474

*Appendice 9***Relations quantitatives en polarographie
différentielle à impulsions**

1. Deuxième impulsion	478
2. Première impulsion	480

*Appendice 10***Méthodes électrochimiques d'analyse fondées
sur le balayage linéaire de potentiel :
équation de Randles-Sevcik**

1. Systèmes réversibles.....	484
2. Systèmes irréversibles et quasi réversibles	487

Appendice 11

**Relation quantitative intensité faradaïque
alternative/concentration du soluté en polarographie
à tension sinusoïdale surimposée (AC-1)**

1. Stratégie suivie	489
2. Équivalence cellule électrochimique et certains types de réseaux de résistances et de capacités	490
3. Comportement électrique du circuit équivalent	491
4. Réponse du système électrochimique	491
5. Expressions de R_s et C_s	494
6. Expressions des paramètres R_{ct} , β_{ox} et β_{red}	494
7. Pertinence de l'assimilation d'une cellule électrochimique à un réseau de résistance et de capacité	495
8. Obtention des paramètres R_s et C_s	496
9. Équation de la courbe : amplitude du courant faradaïque/potentiel continu – Relation entre l'intensité de pic et la concentration de l'espèce électroactive pour un système réversible	496
10. Expression du courant faradaïque alternatif et de son amplitude	497
11. Amélioration de la limite de détection : détection de phase	498

Appendice 12

Suppression du courant de migration

1. Principe de la démonstration	499
2. Quelques exemples	500
3. Suppression du transport d'un ion par migration par addition d'un électrolyte support	503

Appendice 13

Recherche des meilleures conditions de mesure de la conductance d'une solution d'un électrolyte	507
--	------------

Appendice 14

Potentiel de jonction liquide : relation d'Eisenmann-Nikolskii

1. Différents types de jonction liquide	511
2. Calcul des potentiels de jonction liquide	512
3. Relation d'Eisenman-Nikolskii	517

Appendice 15

Équation d'Henderson	521
---------------------------------------	------------

Appendice 16

Équation de Michaelis-Menten	523
---	-----

Appendice 17

**Aspects quantitatifs concernant les biocapteurs enzymatiques
ampérométriques et potentiométriques**

1. Considérations théoriques s'appliquant à la fois aux biocapteurs ampérométriques et potentiométriques	525
2. Principe de résolution des équations (1) et (2).	527
3. Biocapteurs ampérométriques	528
4. Biocapteurs potentiométriques	528
Bibliographie générale	531
Index	533

Avertissement

Pour des raisons de simplification d'écriture et d'allègement des figures représentant les courbes intensité-potentiel et aussi dans un but de généralisation, nous n'avons pas équilibré systématiquement les réactions électrochimiques. Le texte, nous semble-t-il, ne laisse cependant pas subsister d'ambiguïté quant à leur interprétation.

Avant-propos

L'électrochimie est la branche de la chimie physique qui étudie d'une part les solutions ioniques conductrices du courant électrique et d'autre part les interfaces chargées électriquement. Elle étudie aussi l'ensemble des phénomènes associés à un transfert de charges électriques à l'interface constituée par un conducteur électronique et par un conducteur ionique. On peut encore considérer que l'électrochimie étudie les transformations chimiques en relation avec le passage du courant électrique.

Un de ses domaines d'applications est l'analyse chimique. On parle alors d'électrochimie analytique. L'électrochimie analytique est l'application à l'analyse chimique de la connaissance des phénomènes qui se déroulent aux électrodes.

Ce livre est consacré aux principes d'électrochimie analytique. Il est constitué de trois parties. La première, intitulée « Généralités », est une introduction à la deuxième. Elle est constituée, comme son nom l'indique, d'un certain nombre de généralités concernant l'électrochimie. Elles sont utiles à la compréhension de la deuxième partie. Le fait de grouper les généralités dans une partie préliminaire permet une présentation plus compacte et plus légère des méthodes électrochimiques d'analyse, qui constitue le corpus du livre et qui est l'objet de la deuxième partie du livre. La troisième partie, intitulée « Appendices », est entièrement consacrée à des développements théoriques complétant ceux donnés dans les deux premières. Son contenu constitue, en fait, une justification systématique des relations fondamentales données, *ex abrupto*, auparavant. En quelque sorte, il les légitime en amont. La justification est fondée sur des développements mathématiques traduisant les modèles électrochimiques représentant les phénomènes étudiés. Du strict point de vue mathématique, le niveau de la troisième partie est plus élevé que celui des deux précédentes. C'est la raison pour laquelle ces considérations sont regroupées dans une troisième partie qui, lors d'une première approche du sujet, peut être laissée de côté. Dans l'esprit de l'auteur, il s'agissait en adoptant ce découpage de ne pas nuire à la « fluidité » de l'ouvrage. Tel qu'il est présenté, on comprend donc bien que le livre est conçu de telle sorte que les deux premières parties puissent être lues d'affilée sans faire appel au contenu de

la dernière. Néanmoins, l'auteur tenait absolument à présenter cette dernière car il lui paraissait très peu satisfaisant d'un point de vue didactique de présenter aux lecteurs des relations de prime importance dans le domaine de l'analyse électrochimique sans les justifier ou, au moins, sans décrire la démarche qui permet de les établir.

Il a choisi de grouper les méthodes électrochimiques d'analyse étudiées dans les rubriques suivantes qui consistent en la mesure :

- d'intensités ;
- de conductivités ;
- de potentiels ;
- et en l'étude des électrolyses exhaustives.

Enfin, il lui a semblé aussi intéressant d'envisager :

- les capteurs électrochimiques ;
- et les détecteurs électrochimiques utilisés en chromatographie puisqu'ils sont fondés sur les mêmes principes que les méthodes que nous décrivons. Ces dispositifs sont de grande importance en analyse.

Le choix des méthodes d'analyse traitées et leur regroupement comme il vient d'être dit sont purement personnels. L'auteur n'ignore pas qu'il existe plusieurs présentations des méthodes électrochimiques mais couvrant un domaine plus large que celui de l'analyse. C'est pourquoi elles n'ont pas été adoptées, même s'il en fait mention parfois.

Enfin, comme l'indique son titre, l'ouvrage ne traite que des aspects analytiques. C'est la raison pour laquelle certaines méthodes ne font sans doute pas l'objet de développements aussi longs que ceux qu'elles mériteraient, une fois considéré l'intérêt électrochimique pris dans sa globalité.

Jean-Louis Burgot

Rennes, juin 2011

Première partie

Généralités

Rappels et définitions concernant les cellules électrochimiques

Nous commençons par rappeler quelques termes utilisés en électrochimie et quelques notions concernant les cellules électrochimiques.

1. ■ Terminologie

Le terme *électrolyse* couvre tous les phénomènes associés aux réactions qui se déroulent sur des conducteurs électroniques au contact de solutions électrolytiques.

Par définition, le déplacement des charges électriques dans un conducteur constitue le courant électrique. On distingue :

- les *conducteurs électroniques* (métaux, semi-conducteurs, certains non-métaux) dans lesquels le courant est constitué par le déplacement des électrons ;
- les *conducteurs ioniques* comme par exemple les solutions d'électrolytes ou de polymères chargés. Dans ces conducteurs, le courant est dû au déplacement des ions. Il ne peut en effet être question du déplacement des électrons en solutions puisque leur durée de vie y est le plus souvent très faible, à l'exception de quelques solvants. Un bon exemple est fourni par l'eau où la durée de vie de l'électron est de l'ordre de 10^{-4} s.

L'électrocinétique indique qu'un courant électrique est produit parce qu'il existe une différence de potentiel électrique entre deux points du circuit considéré. Par exemple, les électrons chargés négativement remontent le potentiel. Ils se dirigent d'un point où le potentiel est le plus faible pour aller vers celui où il est le plus élevé. Le courant électrique persiste jusqu'à ce qu'il y ait égalité du potentiel électrique aux deux points du circuit choisis. On dit alors que l'équilibre est atteint.

L'électrochimie est concernée par les phénomènes qui se produisent à l'interface entre les deux types de conducteurs mentionnés. Une interface est la séparation