méthodes

Chimie physique expérimentale

Bruno FOSSET
Christine LEFROU
Arlette MASSON
Christophe MINGOTAUD

CAPES

AGRÉGATION



HERMANN

Avec le soutien du



Bruno Fosset, Christine Lefrou,
Arlette Masson, Christophe Mingotaud

Chimie physique expérimentale

COLLECTION MÉTHODES
HERMANN, ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS

BRUNO FOSSET est professeur de classes préparatoires au Lycée Henri IV.

CHRISTINE LEFROU est maître de conférences à l'INPG-ENSEEG à Grenoble.

ARLETTE MASSON ancien maître de conférences à l'ENS à Paris.

CHRISTOPHE MINGOTAUD est directeur de recherches au CNRS de Toulouse.

Ils ont enseigné pendant plusieurs années les préparations au CAPES et à l'agrégation.

2e tirage 2006.

ISBN 2 7056 6392 4

© 2000, HERMANN, ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS, 293 RUE LECOURBE, 75005 PARIS

Toute reproduction ou représentation de cet ouvrage, intégrale ou partielle, serait illicite sans l'autorisation de l'éditeur et constituerait une contrefaçon. Les cas strictement limités à usage privé ou de citationi sont régis par la loi du 11 mars 1957.

Avant propos

« La chimie est une science expérimentale. » Cette phrase est si souvent entendue qu'on pourrait croire que son sens est universellement reconnu, et que son évocation suffit à justifier l'importance de la discipline... L'enseignement d'une discipline scientifique qui, comme la chimie, la physique, la biologie et les sciences de la terre, a pour ambition de décrire notre univers doit pourtant faire le lien entre les concepts et les phénomènes expérimentaux souvent liés à notre vie courante qu'ils permettent de représenter.

Cet ouvrage a pour but d'aider tous ceux qui sont intéressés par une approche expérimentale de la chimie-physique. Cette partie de la chimie s'intéresse aux grandeurs mesurables pouvant caractériser un système chimique. Sont donc abordés les concepts de la chimie-physique, non pas par l'exposé et la discussion de ceux-ci, de nombreux autres livres présentant ainsi cette discipline, mais par des exemples pratiques permettant de les illustrer.

Il faut cependant insister sur le fait que traiter de l'aspect expérimental de la chimie ne peut se résumer à l'exposition d'un savoir-faire expérimental. La maîtrise technique est une condition nécessaire mais non suffisante pour tirer pleinement profit d'une expérience. Il est tout aussi important, avant de mettre en œuvre une démarche expérimentale, de comprendre les objectifs : que cherche-t-on à mettre en évidence ? Sur quel système ? Avec quel(s) outils(s) ? Dans le cadre de quel modèle ? Lors du suivi du protocole expérimental, il est aussi crucial de bien comprendre la signification des différentes étapes : que se passe-t-il ? Pourquoi a-t-on choisi ce réactif plutôt qu'un autre ? Pourquoi utiliser cette quantité de matière ? Enfin lors de la phase d'analyse des mesures, il faut clairement préciser le modèle utilisé, les hypothèses simplificatrices et les grandeurs physico-chimiques obtenues à partir des mesures. Vient ensuite la confrontation avec les valeurs de la littérature et l'explication (ou non) des éventuels désaccords observés.

Nous pensons que cette approche expérimentale qui met l'accent sur l'attitude critique de l'expérimentateur et ne se limite pas à une recette, est à la fois fidèle aux exigences de la discipline et susceptible d'éveiller le plus grand intérêt chez

les étudiants. L'échange permanent entre la conception de l'expérience, la mise en œuvre expérimentale et l'interprétation des résultats est une voie à la fois formatrice et attrayante.

Afin d'aider chacun à suivre ce chemin, chaque expérience de ce livre est succinctement présentée par une phrase qui précise l'objectif recherché. Le matériel et les produits nécessaires, puis le mode opératoire sont ensuite exposés. Vient ensuite la phase d'analyse des résultats qui est décrite en détail. Toutes les expériences ont été réalisées par les auteurs qui ont pris soin de donner les valeurs numériques obtenues lors de cette réalisation dans un laboratoire d'enseignement.

Dans un dernier point, différents aspects de l'expérience sont commentés : justification du protocole, variantes possibles, analyse de la validité du modèle choisi pour interpréter les résultats expérimentaux, proposition(s) pour améliorer l'analyse des mesures. Ces commentaires cherchent à ouvrir des pistes de réflexion et à porter un regard critique sur l'expérience et les conclusions qu'il est possible d'en tirer.

Une courte bibliographie est en général proposée pour permettre au lecteur d'approfondir son étude en s'aidant de la littérature spécialisée.

Les auteurs ont choisi des expériences illustrant un grand nombre de domaines de la chimie-physique et qui sont toutes susceptibles d'être réalisées en moins de 4 heures. Les expériences peuvent être assez classiques (comme des dosages acido-basiques) ou plus modernes et originales (micelles, éther-couronne, paire d'ions...). En plus de l'index, un classement suivant le type principal de phénomène illustré (6 chapitres : réactions acido- basiques, réaction de précipitation, complexes, oxydo- réduction, cinétique et organisation en phase condensée) devrait permettre au lecteur de trouver rapidement les expériences permettant d'illustrer un thème précis.

Les expériences de chimie-physique sont généralement quantitatives. L'ensemble des techniques physico-chimiques d'analyse utilisées lors des expériences décrites (spectroscopies, potentiométrie, conductimétrie, polarographie, mesures magnétiques) sont brièvement décrites dans un premier chapitre, qui s'attache à décrire tant les aspects techniques et les précautions expérimentales nécessaires, que le principe de la mesure décrite. Ce chapitre trouvera son prolongement naturel dans des ouvrages spécialisés.

Cet ouvrage sera donc utile à tous ceux qui cherchent une approche expérimentale réfléchie de la chimie-physique : candidats aux concours de recrutement de l'Education Nationale (CAPES, agrégation), enseignants des premier et deuxième cycles des universités et en classes préparatoires, mais aussi les étudiants de ces niveaux qui ont un projet personnel à contenu expérimental à mettre en œuvre.

Nous souhaitons aux lecteurs autant de plaisir à utiliser cet ouvrage que nous en avons eu à l'élaborer, l'expérimenter et le rédiger. Nous serions très reconnaissants aux lecteurs de bien vouloir nous faire part de leurs remarques.

Avertissement

En tête de chaque expérience, trois types de pictogrammes sont insérés :

- un symbole indique si la durée lors de la réalisation de l'expérience par les auteurs a été
  - — inférieure à une heure : 
  - — comprise entre 1 et 3 heures : 
  - — supérieure à 3 heures : 
- une idée du prix de l'expérience est indiquée par 1, 2 ou 3 euros ;
- une idée de la difficulté, soit de réalisation soit d'interprétation, est indiquée par un visage plus ou moins souriant :



Quelques messages d'avertissement concernant la sécurité et l'élimination de produits toxiques sont ajoutés pour mettre en garde le lecteur sur quelques points importants mais il va de soi que l'ensemble des expériences doit être réalisées dans des conditions de sécurité satisfaisantes.

Les manipulations habituelles du laboratoire de chimie ne sont pas détaillées : les auteurs considèrent par exemple que le lecteur sait manipuler convenablement la verrerie. Pour des raisons pratiques de gain de temps, la mesure de volumes importants de liquides est souvent décrite à l'aide d'une fiole jaugée, même si les auteurs ne sont pas sans savoir qu'une fiole jaugée n'est pas un instrument pour transvaser des volumes... Le terme de solution titrée est employé lorsque la concentration d'une solution doit être connue avec une grande précision (généralement pour un dosage). Lorsque ce n'est pas le cas on indique juste la concentration (qui est donc approximative) de la solution employée. Enfin dans l'ensemble des modes opératoires, et même si cela n'est pas reprécisé à chaque fois, l'eau utilisée n'est pas l'eau du robinet ! On utilisera de l'eau soit distillée soit permutée.

En ce qui concernent les notations utilisées dans les parties résultats et discussion, elles sont en général définies au fil du texte. On peut cependant préciser que les concentrations sont notées entre crochets : [ ] ; et les activités entre parenthèses : ( ).

Table des matières

Avant propos i

Table des matières v

1 Rappels sur les méthodes d'analyse physico-chimiques 1
1.1 Méthodes électrochimiques 1
1.1.1 Conductimétrie 1
1.1.2 Potentiométrie – pHmétrie 8
1.1.3 Polarographie 20
1.2 Méthodes spectroscopiques 24
1.3 Magnétochimie 42

2 Acides – Bases 53
2.1 Détermination de constantes d'acidité dans l'eau 53
2.1.1 Détermination de la constante d'acidité de l'acide acétique par conductimétrie 53
2.1.2 Détermination des constantes d'acidité de l'acide tartrique 56
2.1.3 Dosage des acides fumarique et maléique 58
2.1.4 Acidité d'ions métalliques hydratés 60
2.2 Influence du milieu 62
2.2.1 Effet de la force ionique sur la constante de dissociation du vert de bromocrésol 62
2.2.2 Comportement acido-basique de la 8-hydroxyquinoléine en présence de trichlorométhane 65
2.2.3 Comportement acido-basique des acides perchlorique, chlorhydrique et bromhydrique dans l'acide acétique . . 68
2.2.4 Dosage pHmétrique de l'acide borique en présence de mannitol. Étude du complexe borate-mannitol 73
2.2.5 Dosages en milieu non aqueux : dosage d'acides benzoïques substitués, effets des substituants 76

2.3 Applications en chimie analytique 79
2.3.1 Dosage pHmétrique de l'acide phosphorique 79
2.3.2 Dosage conductimétrique de l'acide phosphorique . . . 81
2.3.3 Dosage calorimétrique de l'acide phosphorique 82
2.3.4 Dosage d'un acide fort par conductimétrie 84
2.3.5 Dosage d'un acide faible par conductimétrie 86
2.3.6 Dosage conductimétrique d'une base très faible 88
2.3.7 Dosage coulométrique d'un acide très dilué 90
2.4 Solution tampon - indicateur coloré 94
2.4.1 Dosage colorimétrique de l'acide phosphorique 94
2.4.2 Indicateur universel de pH 95
2.4.3 Pouvoir tampon de mélanges acide acétique/acétate de sodium 97

3 Solubilité **101**
3.1 Constantes de solubilité 101
3.1.1 Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent (I) par potentiométrie 101
3.1.2 Détermination du produit de solubilité du sulfate de plomb 104
3.1.3 Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque 106
3.1.4 Solubilité du sulfate de calcium – mise en évidence de paires d'ions par conductimétrie 108
3.2 Facteurs influençant la solubilité 113
3.2.1 Diagramme binaire de mélanges eau/phénol 113
3.2.2 Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le dichlorométhane et l'eau 115
3.2.3 Influence de la force ionique sur la solubilité de l'iodure de plomb (II) 118
3.2.4 Démixtion du mélange eau/acétone en présence de chlorure de sodium 121
3.2.5 Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium (III) et du zinc (II) 122
3.3 Applications en chimie analytique 127
3.3.1 Dosage ampérométrique des ions plomb (II) par les ions chromate 127
3.3.2 Précipitation sélective des sulfures 131
3.4 Applications en synthèse inorganique 134
3.4.1 Synthèse du tétrachloroiodate (III) de tétrabutylammonium 134
3.4.2 Synthèse de l'acétate de chrome (II) 136
3.4.3 Séparation des deux énantiomères du mélange racémique du complexe $Ni(ophen)_3Cl_2$ 138

4 Complexes **145**

4.1 Stœchiométrie et stabilité 145
4.1.1 Application de la méthode de Job à la détermination de la stœchiométrie du complexe fer (III)-thiocyanate . . . 145
4.1.2 Étude du complexe diammineargent (I) par potentiométrie 149
4.1.3 Détermination de la formule d'un complexe par la méthode des coefficients de partage 152
4.1.4 Étude des complexes nickel (II)-éthylènediamine par la méthode de Bjerrum 156
4.1.5 Étude polarographique du complexe tétramminecadmium (II) 160
4.1.6 Étude de la formation d'un adduit de Lewis 164
4.1.7 Synthèse, étude conductimétrique et étude du spectre électronique d'un complexe 167
4.1.8 Détermination de la formule d'un complexe en solution . 170
4.1.9 Stabilisation du degré d'oxydation (I) du cuivre par complexation : mise en évidence par polarographie 174
4.2 Propriétés spectroscopiques et magnétiques 176
4.2.1 Étude infrarouge des complexes du DMSO avec le cuivre (II), l'étain (IV) et le palladium (II) 176
4.2.2 Étude infrarouge d'une isomérie de liaison 179
4.2.3 Isomérie *cis-trans* du complexe bis(glycanato)cuivre (II) 182
4.2.4 Complexe tétraédrique et complexe octaédrique du cobalt (II) 186
4.2.5 Synthèses et spectres électroniques de quelques complexes du chrome (III) 189
4.2.6 Série spectrochimique du nickel (II) 192
4.2.7 Synthèse et spectres électroniques de quelques complexes du vanadium 194
4.2.8 Préparation et étude des spectres électroniques des complexes $Cu(py)_4^{2+}$ et $Ag(py)_4^{2+}$ 199
4.2.9 Synthèse et étude des spectres électroniques de complexes oxalato-métal (III) 201
4.2.10 Solvatochromie 205
4.2.11 Thermochromie 207
4.2.12 Complexe plan carré du nickel (II) 209
4.2.13 Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques et magnétiques de complexes $Co(halogénure)_2(pyridine)_2$ . . 211
4.2.14 Propriétés spectrales de complexes du néodyme (III) . . 215
4.3 Applications en chimie analytique 219
4.3.1 Dosage du magnésium (II) et du nickel (II) par l'EDTA . 219
4.3.2 Séparation des ions zinc (II) et mercure (II) par extraction des dithizonates à pH contrôlé 222

4.3.3 Extraction du cuivre (II) par le trichlorométhane en présence de 8-hydroxyquinoléine 226
4.3.4 Séparation du cobalt (II) et du nickel (II) à l'aide d'une résine échangeuse d'anions avec analyse polarographique des éluats 230
4.3.5 Analyse qualitative d'un mélange de nickel (II) et de zinc (II) par polarographie. Effet de la complexation . . 234

5 Oxydoréduction en solution 239
5.1 Étude thermodynamique de l'oxydoréduction 239
5.1.1 Notion de potentiel d'électrode et application de la loi de Nernst à la caractérisation du complexe diammine argent (I) 239
5.1.2 Application de la loi de Nernst : détermination potentiométrique de la structure de l'ion mercure (I) en solution aqueuse 243
5.1.3 Application de la loi de Nernst : étude du couple fer (III)/fer (II) 247
5.1.4 Corrosion du fer par aération différentielle 252
5.1.5 Électrode au calomel saturée 255
5.1.6 Électrode à quinhydrone : variation de son potentiel en fonction du pH 257
5.1.7 Influence de la complexation sur le dosage potentiométrique du fer (II) 260
5.1.8 Mesure du potentiel standard d'oxydoréduction du couple Na/Na^+ en milieu aqueux 263
5.1.9 Potentiel de jonction 266
5.2 Étude cinétique de l'oxydoréduction 271
5.2.1 Tracé des courbes intensité/potentiel de la réduction du proton en dihydrogène sur différentes électrodes métalliques 271
5.2.2 Étude des vagues polarographiques de réduction des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} 273
5.2.3 Polarisation, dépolarisation d'une électrode 276
5.2.4 Mise en évidence de la corrosion. Protection contre la corrosion 279
5.2.5 Diagrammes d'Evans 281
5.2.6 Tracé potentiodynamique de la courbe de passivation anodique du fer. Potentiel de Flade 283
5.2.7 Potentiel de dissolution de l'aluminium 287
5.2.8 Passivation du fer par l'acide nitrique fumant 289
5.2.9 Anodisation de l'aluminium 292
5.2.10 Migration/diffusion 294
5.3 Applications en chimie analytique 298

5.3.1 Différentes méthodes potentiométriques de dosage du fer (II) par l'ion permanganate 298
5.4 Applications en synthèse inorganique 303
5.4.1 Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium avec cathode de mercure 303
5.4.2 Synthèse électrochimique d'un complexe 305
5.4.3 Synthèse électrochimique de l'ion peroxodisulfate . . . 308

6 Cinétique **313**
6.1 Facteurs influençant la vitesse d'une réaction (catalyse exclue) . 313
6.1.1 Contrôle cinétique/contrôle thermodynamique : formation d'iodure de mercure (II) 313
6.1.2 Photoisomérisation du dithizonate mercurique 315
6.1.3 Iodation de la cyclohexanone 318
6.1.4 Étude cinétique de l'anation de l'ion complexe aquapentamminecobalt (III) par l'ion thiocyanate 321
6.1.5 Influence de la force ionique sur la réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate 324
6.1.6 Influence du solvant sur la vitesse d'une réaction 328
6.1.7 Étude cinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle 331
6.2 Catalyse 334
6.2.1 Oxydation de l'ion tartrate par le peroxyde d'hydrogène catalysée par le cobalt (II) 334
6.2.2 Dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions Fe (III) 336
6.2.3 Étude de la vitesse de réduction du diiode par l'ion azoture catalysée par le disulfure de carbone 339
6.2.4 Catalyse micellaire 343
6.2.5 Exemple d'une réaction chimique oscillante 346

7 Organisation en phase condensée **351**
7.1 Interactions soluté/solvant 351
7.1.1 Détermination des volumes molaires partiels de mélanges eau/éthanol 351
7.1.2 Solvatation relative des cations alcalins 354
7.1.3 Influence du solvant sur la mobilité des ions. Règle de Walden 357
7.1.4 Conductimétrie dans un milieu de faible constante diélectrique 361
7.1.5 Méthode de la frontière mobile 363
7.1.6 Méthode de Hittorf : détermination de nombres de transport d'ions en solution 367

7.1.7 Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie 372
7.2 Interactions soluté/soluté 374
7.2.1 Mise en évidence de la formation de paire d'ions 374
7.2.2 Extraction de l'ion permanganate par un agent de transfert de phase en milieu organique 376
7.2.3 Étude de la formation de paires d'ions 379
7.2.4 Dimérisation par liaison hydrogène 382
7.2.5 Complexation par un éther-couronne 385
7.2.6 Dosage complexométrique par un éther-couronne 387
7.2.7 Formation de micelles 390
7.2.8 Formation d'un gel d'hydrocarbure 393
7.2.9 Diagramme pseudo-ternaire de stabilité de microémulsions 394

Index des produits **398**

Index thématique **401**

PREMIER CHAPITRE

Rappels sur les méthodes d'analyse physico-chimiques

1.1. Méthodes électrochimiques

1.1.1. Conductimétrie

De nombreux composés appelés électrolytes, donnent, après dissolution dans un solvant, des solutions conductrices de courant.

Cette propriété s'explique par l'existence d'espèces ioniques mobiles en solution. La mesure de la conductivité d'une solution donne de précieuses informations sur la structure de l'électrolyte en solution.

CONDUCTIVITÉ ET CONDUCTANCE

L'appareil utilisé pour réaliser des mesures conductimétriques, appelé conductimètre, se compose d'un ohmmètre élaboré et d'une cellule conductimétrique.

a. Cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique est constituée de deux plaques de platine platiné parallèles, distantes d'environ 1 cm et de surface géométrique macroscopique d'environ 1 cm^2. Lorsque cette cellule est plongée dans une solution, l'ohmmètre connecté à la cellule conductimétrique mesure la conductance de la solution

comprise entre les plaques de la cellule. Cette valeur dépend donc à la fois de propriétés intrinsèques de la solution (nature de (ou des) l'électrolyte(s), du solvant, de la composition, de la température) et de facteurs géométriques propres à la cellule. Si on envisage un tube de courant de section S constante et de longueur l, il existe une relation simple entre conductance G et conductivité σ de la solution :

$$G = \sigma \frac{S}{l}$$

De façon plus générale, dans le cas d'un système où les tubes de courant ont une section non constante (c'est le cas des cellules conductimétriques à cause des effets de bord importants), on pose

$$G = k\sigma$$

où k est appelée constante de cellule et est homogène à une longueur (ordre de grandeur $k = 1$ cm pour les cellules utilisées au laboratoire).

D'une manière générale, les valeurs de conductance des solutions étant assez sensibles à la température, on prendra soin de mesurer cette dernière et d'opérer préférentiellement en thermostatant la solution et la cellule conductimétrique.

b. Mesures de conductance

Dans certaines applications de la conductimétrie, la connaissance de la variation de la conductance mesurée, en fonction d'un volume de réactif titrant introduit, est suffisante pour déterminer l'équivalence : c'est le domaine des titrages conductimétriques.

c. Mesures de conductivité : constante de cellule

Si on souhaite obtenir des informations sur la structure de l'électrolyte ou déterminer des constantes d'équilibre à partir des propriétés des ions présents en solution, il est alors nécessaire d'accéder à la conductivité de la solution. Cela nécessite la détermination préalable de la constante de cellule k, pour pouvoir passer de la mesure de G à la connaissance de σ.

La détermination de la constante de cellule nécessite l'emploi d'une solution de conductivité connue (généralement, une solution de chlorure de potassium de concentration 0,1 mol l^{-1}). Celle-ci est tabulée en fonction de la température dans la littérature (consulter la notice des conductimètres).

Dans les conductimètres numériques, il existe souvent un curseur nommé « constante de cellule ». Son rôle est d'éviter l'opération mathématique à effectuer pour passer de la conductance mesurée à la conductivité : lorsque la cellule est plongée dans la solution de référence, on agit sur le curseur « constante de cellule » jusqu'à voir afficher la conductivité donnée par les tables. L'appareil, associé à la cellule conductimétrique, se comporte alors comme conductivimètre.

La constante de cellule (ou le réglage précédemment évoqué) doit être déterminée (effectué) avant chaque expérience car la valeur de la constante évolue au cours du temps et de l'utilisation de la cellule conductimétrique. En effet lors de

l'utilisation, les électrodes peuvent être le siège de phénomènes d'adsorption qui ont tendance à faire diminuer la surface active des électrodes. Les modifications observées au niveau des phénomènes aux électrodes entraînent alors en général une diminution de la constante de cellule. Si l'écart entre la valeur mesurée et celle indiquée par le constructeur est trop important (plus de 20 %), il est nécessaire de procéder à une régénération de la surface des électrodes. On utilise pour cela un générateur de courant continu (le conductimètre possède souvent une fonction « électrolyse ») qui impose un courant continu entre les deux plaques de la cellule. L'électrolyte utilisé pour cette étape est de l'acide sulfurique à 5 %. Si cette opération n'est pas suffisante pour retrouver une valeur satisfaisante de constante de cellule, on procède à un replatinage de la cellule par électrolyse d'une solution d'acide hexachloroplatinique.

LOI D'OHM POUR UNE SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

a. Conductivité ionique molaire

Considérons une solution contenant des ions i de charge z_i en concentration c_i. En présence d'un champ électrique $\vec{E}$ imposé, cet ion subit la force de Coulomb $\vec{f}_i = z_i e\vec{E}$ (e est la valeur absolue de la charge d'un électron) et est donc accéléré. Il subit de la part du solvant une force de freinage que l'on modélise par une force de type frottement visqueux. Après un phénomène transitoire de durée négligeable devant les autres temps caractéristiques du dispositif de mesure, l'ion atteint une vitesse constante $\vec{v}_i$ proportionnelle à la force appliquée. On note u_i la mobilité de l'ion, c'est-à-dire le facteur de proportionnalité existant entre les vitesses limites et champ électrique subis par l'ion :

$$\vec{v}_i = u_i \vec{E}$$

On notera que la mobilité est définie ici de façon algébrique : positive pour les cations et négative pour les anions.

Soit $\vec{j}$ le vecteur densité de courant

$$\vec{j} = \sum_i (c_i |z_i| \mathcal{F} u_i) \vec{E}$$

où $\mathcal{F}$ est le nombre de Faraday et c_i la concentration volumique de l'ion i.

On reconnaît dans l'expression ci-dessus la loi d'Ohm :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

où la conductivité de la solution s'écrit

$$\sigma = \sum_i (c_i z_i \mathcal{F} u_i) = \sum_i (c_i \lambda_i)$$

La grandeur $\lambda_i = z_i \mathcal{F} u_i$ est appelée conductivité molaire. Il est possible de trouver dans la littérature la grandeur $\lambda_i^{eq} = \mathcal{F} u_i$ appelée conductivité équivalente, c'est-à-dire ramenée à une mole de charge transportée.

La conductivité molaire d'un ion dépend notamment de sa taille, de sa solvatation et de la viscosité du solvant. L'influence de la solvatation est très importante et permet par exemple d'expliquer l'évolution qualitative de cette grandeur dans la série des ions alcalins (cf. § 7.1.2) et des ions halogénure. L'ordre de grandeur des conductivités molaires en solution aqueuse est de quelques dizaines de $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{mol}^{-1}$ pour des ions monovalents :

$$(1\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{mol}^{-1} = 10^{-4}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^2\,\mathrm{mol}^{-1}).$$

b. Dépendance des conductivités molaires avec la composition

La conductivité molaire d'un ion dépend en général de la composition de la solution. Sa valeur peut cependant être souvent assimilée à une constante. Ainsi lors d'un dosage conductimétrique, le tracé de la conductance de la solution en fonction du volume de réactif titrant introduit se présente souvent sous la forme d'un ensemble de portions de droite.

Lorsque la concentration de l'électrolyte tend vers zéro, la conductivité molaire d'un ion tend vers une valeur limite appelée conductivité molaire limite et notée λ_i°. La conductivité molaire limite d'un électrolyte s'exprime en fonction de la conductivité molaire limite des ions. Pour un électrolyte de formule A_xB_y, une concentration $c_\circ$ en électrolyte se traduit par une concentration $xc_\circ$ en ion A et $yc_\circ$ en ion B :

$$\sigma = xc_\circ\lambda_A^\circ + yc_\circ\lambda_B^\circ = c_\circ(x\lambda_A^\circ + y\lambda_B^\circ) = c_\circ\Lambda^\circ$$

ce qui établit la relation

$$\Lambda^\circ = (x\lambda_A^\circ + y\lambda_B^\circ)$$

Pour une concentration d'électrolyte quelconque, on constate que la conductivité molaire est inférieure à la conductivité molaire à dilution infinie.

c. Loi de Kohlrausch – loi de Debye-Onsager

La dépendance de la conductivité molaire avec la concentration de l'électrolyte a été étudiée par Kohlrausch. Pour des électrolytes forts, on observe une décroissance linéaire de Λ avec la racine carrée de la concentration de l'électrolyte :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c} \quad \text{pour} \quad c < 10^{-2}\ \mathrm{mol\,l}^{-1}.$$

Cette loi est d'origine empirique.

Un modèle théorique élaboré par Debye et Onsager permet de justifier ce comportement pour chaque ion appartenant à l'électrolyte (cf. § 7.1.2). La cause de la diminution de la conductivité molaire ionique λ est due à des interactions entre ions. La conductivité molaire d'un ion se met sous la forme

$$\lambda = \lambda^\circ - \lambda_e - \lambda_r$$

où le terme λ_r est appelé terme de relaxation et λ_e est appelé terme d'électrophorèse. λ_r traduit la diminution de la conductivité molaire due à la vitesse de formation et de destruction de l'atmosphère ionique autour d'un ion lors du

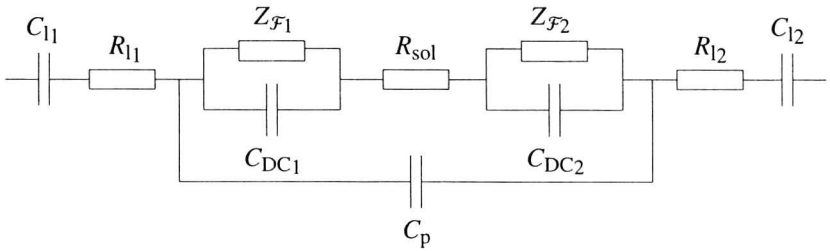
passage du courant. λ_e traduit la diminution de la conductivité molaire due au mouvement en contre-courant des ions de signe opposé.

SCHÉMA ÉLECTRIQUE ÉQUIVALENT D'UN CONDUCTIMÈTRE

Un conductimètre mesure la résistance de la portion de solution comprise entre les électrodes de la cellule conductimétrique. Cette information doit être extraite d'une mesure électrique qui met en jeu d'autres phénomènes que la simple chute ohmique au sein de la solution.

a. Modélisation d'une cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique peut être schématisée par le circuit électrique suivant :



Ce schéma fait apparaître différents éléments :

— la résistance de la solution représentée par R_{sol} : c'est cette grandeur que l'on souhaite extraire des mesures ;

— chaque interface électrode/solution est modélisée par une pseudo-impédance complexe $Z_{\mathcal{F}}$ dite impédance faradique, en parallèle avec une capacité dite capacité de double couche C_{DC}. L'impédance faradique est l'équivalent électrique de la réaction électrochimique qui a lieu à l'interface ;

— la capacité C_p du condensateur formé par les deux plaques en regard de la cellule conductimétrique ;

— les résistances R_{l1} et R_{l2} et les capacités C_{l1} et C_{l2} correspondant aux câbles de connexion. Elles sont dues aux différents câbles de connexion qui relient la cellule conductimétrique au conductimètre. Elles sont en général négligeables devant les autres termes.

b. Étude des différents termes

Capacité des plaques en regard C_p. — Un condensateur formé de deux plaques parallèles de surface A distantes de l et rempli d'un milieu matériel caractérisé par une constante diélectrique relative ε_r a une capacité (en négligeant les effets de bord)

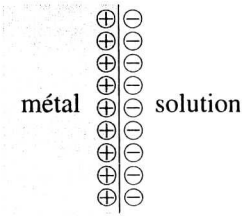
$$C_d = (\varepsilon_r \varepsilon_o)\frac{A}{l}.$$

Ceci permet d'estimer l'ordre de grandeur du terme C_p dans le schéma électrique équivalent de la cellule conductimétrique. Pour des plaques de 1 cm^2 distantes de 1 cm, plongées dans l'eau ($\varepsilon_r = 80$)

$$C_d = (80 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12}) \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 7 \cdot 10^{-12}\ \text{F} = 7\ \text{pF}$$

En pratique, cette capacité ne joue un rôle que lorsque les résistances de solution sont supérieures à 10 $k\Omega$.

Capacité de double couche C_{DC}. — Considérons une interface métal/solution en l'absence de transfert de charge (pas d'échange d'électron entre le métal et les espèces en solution). S'il existe une différence de potentiel entre le métal et la solution, le métal porte une charge par unité de surface σ_M et la solution adjacente porte une charge par unité de surface $\sigma_S = -\sigma_M$.



Très localement, au voisinage du métal, l'électroneutralité de la solution n'est pas vérifiée. Cette répartition de charge ressemble de manière approximative à celle d'un condensateur et on introduit pour cette interface la capacité de double-couche

$$q_M = C_{DC}(\phi_M - \phi_{sol})$$

Contrairement à un condensateur rempli d'un milieu matériel usuel, la valeur de C_{DC} dépend de la différence de potentiel existant entre le métal et la solution.

D'autre part, la capacité de double couche est proportionnelle à la surface de l'électrode et dépend de la nature de la solution (solvant, concentration de l'électrolyte, température, nature des ions,...). Pour une électrode de 1 cm^2, la capacité de double couche est généralement comprise entre 10 et 40 μF.

On remarquera que cette valeur est très supérieure aux autres capacités rencontrées. D'autre part, si on cherche à rendre maximale la capacité de double couche, il est intéressant de rendre maximale la surface de l'interface électrode/solution. Ceci est réalisé expérimentalement en recouvrant l'électrode de noir de platine

On peut facilement évaluer l'ordre de grandeur de l'impédance due à la capacité de double couche pour une fréquence d'utilisation de 1000 Hz :

$$\frac{1}{C_{DC}\omega} = \frac{1}{2\pi f C_{DC}} = \frac{1}{2000\pi 20 \cdot 10^{-6}} = 8\ \Omega$$

Impédance faradique $Z_{\mathcal{F}}$. — Lorsqu'il y a échange d'électron à l'interface (processus faradique), il existe une relation potentiel–courant assez bien décrite par une impédance comportant une partie réelle $R_{\mathcal{F}}$ et une composante capacitive de $1/(jC_W\omega)$.

La composante résistive est la somme de deux contributions :

$$R_{\mathcal{F}} = R_T + R_W$$

Le terme R_T est dû à la vitesse finie du transfert de l'électron à l'interface et est appelé résistance de transfert. On montre que pour une réaction rédox simple

$$R_T = \frac{RT}{n\mathcal{F}i_0}$$

où i_0 est le courant d'échange (d'autant plus faible que le transfert est lent).

Le terme $Z_W = R_W + 1/(jC_W\omega)$ est appelé impédance de Warburg et est dû à la diffusion des espèces électrochimiques au voisinage de l'électrode. On montre que $R_W = B\omega^{-1/2}$ et $C_W = 1/(B\omega^{-1/2})$, où B est une fonction des concentrations des espèces électroactives, de leur coefficient de diffusion et de la température.

Le terme d'impédance faradique est minimisé par le choix de faibles tensions appliquées (environ 100 mV).

c. Condition d'utilisation du conductimètre

L'étude ci-dessus montre la complexité de la nature électrique d'une cellule conductimétrique. La mesure est conduite en régime alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes. Compte tenu de la gamme de fréquence utilisée, une cellule conductimétrique fonctionne généralement dans des conditions où les impédances notables sont les capacités de double couche et la résistance de la solution. La composante réelle de l'impédance complexe globale de la cellule est alors avec une bonne approximation dans les milieux ioniques usuels, égale à la résistance de la solution.

BIBLIOGRAPHIE

BURGESS J., 1988, *Metal ions in solution*. Ellis Horwood Limited.

J. BRAUNSTEIN, G.D. ROBBINS, 1971, *J. Chem. Educ*, **48**, p. 52.

GALAN W. EWING, 1985, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. Mc Graw-Hill Book Company.

BRYANT W. ROSSITER, JOHN F. HAMILTON (dir.), 1986, *Physical Methods of Chemistry*, Volume II. John Wiley & Sons, 2e éd.

1.1.2. Potentiométrie – pHmétrie

NOTION DE POTENTIEL DE PHASE – CONDITION D'ÉQUILIBRE POUR UNE DEMI-ÉQUATION ÉLECTRONIQUE

Si une phase conductrice homogène (électrolyte, métal, ou éventuellement semi-conducteur) n'est parcourue par aucun courant, elle peut être considérée comme un volume équipotentiel caractérisé par un unique potentiel électrostatique (les excès de charge sont alors répartis en surface). Ce potentiel de phase (noté Φ) joue un rôle essentiel pour les espèces chargées car il traduit la contribution du travail des forces électriques à l'énergie interne. De manière arbitraire, on le fait apparaître explicitement dans l'expression du potentiel électrochimique en écrivant le potentiel électrochimique de l'espèce i sous la forme

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i \mathcal{F} \Phi$$

où μ_i° est le potentiel électrochimique standard de l'espèce i de charge z_i et d'activité a_i et Φ le potentiel électrostatique de la phase.

Considérons un processus électrochimique correspondant à une demi-équation rédox

$$a\mathrm{Ox} + p\mathrm{A} + n\mathrm{e}^- \rightleftharpoons b\mathrm{Red} + q\mathrm{B}$$

Les charges des différentes espèces n'apparaissent pas dans l'équation ci-dessus. A et B désignent des molécules ou des ions échangés lors de la réaction rédox (par exemple des protons ou des molécules d'eau).

La condition d'équilibre électrochimique s'écrit

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

c'est-à-dire une affinité électrochimique nulle, ν_i étant le coefficient stœchiométrique algébrique du participant i.

La relation ci-dessus constitue l'expression la plus générale de la loi de Nernst.

Étudions l'exemple de l'échange d'électron entre un métal et un ion du métal en solution (par exemple le couple $\mathrm{Ag}^+/\mathrm{Ag}$) :

$$\mathrm{Ag}^+ + \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag}$$

La condition d'équilibre électrochimique s'écrit

$$\mu^\circ(\mathrm{Ag}^+) + RT \ln a(\mathrm{Ag}^+) + \mathcal{F}\Phi_{\mathrm{sol}} + \mu^\circ(\mathrm{e}^-) - \mathcal{F}\Phi_{\mathrm{métal}} = \mu^\circ(\mathrm{Ag})$$

ce qui fait clairement apparaître la différence de potentiel interfaciale

$$\Phi_{\mathrm{métal}} - \Phi_{\mathrm{sol}} = \frac{\mu^\circ(\mathrm{Ag}^+) + \mu^\circ(\mathrm{e}^-) - \mu^\circ(\mathrm{Ag})}{\mathcal{F}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(\mathrm{Ag}^+)$$

grandeur qui dépend de l'activité des espèces participant à l'échange électronique (ici les ions Ag^+).

L'écriture de la condition d'équilibre d'une demi-équation électronique fait apparaître des différences de potentiel métal/solution. Or les grandeurs accessibles expérimentalement sont des différences de potentiel entre métaux : un dispositif expérimental met nécessairement en jeu au minimum deux interfaces (et donc deux couples rédox).

Afin d'attribuer des grandeurs thermodynamiques relatives à un couple d'oxydoréduction, une grandeur conventionnelle a été attribuée à un couple particulier, le couple H^+/H_2. Par convention, on choisit, pour l'état standard à toute température

$$\Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{sol}} = 0.$$

Ceci revient à prendre arbitrairement égale à zéro la différence de potentiel interfaciale métal/solution pour une électrode de platine plongeant dans une solution idéale où l'activité du proton est égale à 1 et en contact avec une phase gazeuse idéale de dihydrogène de fugacité 1 (soit avec une excellente approximation, de pression partielle en dihydrogène égale à un bar). Ce système qui ne peut pas être réalisé expérimentalement est appelé électrode standard à hydrogène (ESH).

On appelle alors potentiel d'électrode, noté E, la différence de potentiel qui serait mesurée entre l'électrode étudiée est l'électrode standard à hydrogène.

L'application de la loi de Nernst à la demi-équation électronique suivante :

$$a\text{Ox} + p\text{A} + n\text{e}^- \rightleftharpoons b\text{Red} + q\text{B}$$

conduit à l'expression du potentiel d'électrode

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \cdot \ln\left(\frac{\big(a(\text{Ox})\big)^a \cdot \big(a(\text{A})\big)^p}{\big(a(\text{Red})\big)^b \cdot \big(a(\text{B})\big)^q}\right)$$

LES DIFFÉRENTS TYPES D'ÉLECTRODES

a. Les électrodes de première espèce

Une électrode de première espèce est constituée d'un métal en contact avec une solution contenant un des ions du métal. L'application de la formule de Nernst conduit à l'expression suivante de la différence de potentiel interfaciale métal/solution :

$$\Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{sol}} = E^\circ(\text{M}^{z+}/\text{M}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(\text{M}^{z+}).$$

La différence de potentiel interfaciale dépend donc de l'activité des ions M^{z+} en solution.

b. Les électrodes de deuxième espèce

Une électrode de deuxième espèce est constituée d'un métal en contact avec un sel peu soluble d'un ion métallique du métal de l'électrode, lui-même en contact

avec une solution contenant l'anion du sel. Étudions le cas du métal M en contact avec le sel MX_z (ions M^{z+} et X^-). La réaction d'échange d'électron s'écrit

$$MX_z + ze^- \rightleftharpoons M + zX^-$$

La condition d'équilibre électrochimique s'écrit

$$\mu^\circ(MX_z)+z\mu^\circ(e^-)-z\mathcal{F}\Phi_{\text{métal}} = \mu^\circ(M)+z\mu^\circ(X^-)+zRT\ln a(X^-)-z\mathcal{F}\Phi_{\text{sol}},$$

ce qui donne pour la différence de potentiel interfaciale

$$\Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{sol}} = \frac{1}{z\mathcal{F}}\left(\mu^\circ(MX_z) + z\mu^\circ(e^-) - \mu^\circ(M) - z\mu^\circ(X^-)\right) - \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln a(X^-)$$

soit

$$\Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{sol}} = E^\circ(MX_z/M) - \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln a(X^-).$$

Pour une électrode de deuxième espèce, la différence de potentiel interfaciale dépend de l'activité de l'anion du sel présent en solution.

c. Les électrodes de troisième espèce

Une électrode de troisième espèce est constituée d'un métal inattaquable (platine ou or) en contact avec une solution contenant des ions susceptibles d'échanger des électrons (par exemple une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) :

$$a\text{Ox} + p\text{A} + ne^- \rightleftharpoons b\text{Red} + q\text{B}$$

On montre, en écrivant la condition d'équilibre électrochimique, que la différence de potentiel interfaciale s'écrit

$$\Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{sol}} = \frac{1}{\mathcal{F}}\left(a\mu^\circ(\text{Ox}) + n\mu^\circ(e^-) + p\mu^\circ(\text{A}) - b\mu^\circ(\text{Red}) - q\mu^\circ(\text{B})\right) + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\cdot\ln\left(\frac{\left(a(\text{Ox})\right)^a\cdot\left(a(\text{A})\right)^p}{\left(a(\text{Red})\right)^b\cdot\left(a(\text{B})\right)^q}\right)$$

soit

$$\Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{sol}} = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\cdot\ln\left(\frac{\left(a(\text{Ox})\right)^a\cdot\left(a(\text{A})\right)^p}{\left(a(\text{Red})\right)^b\cdot\left(a(\text{B})\right)^q}\right).$$

Pour une électrode de troisième espèce, la différence de potentiel interfaciale dépend donc des activités des différentes espèces présentes en solution et intervenant dans l'équilibre électrochimique.

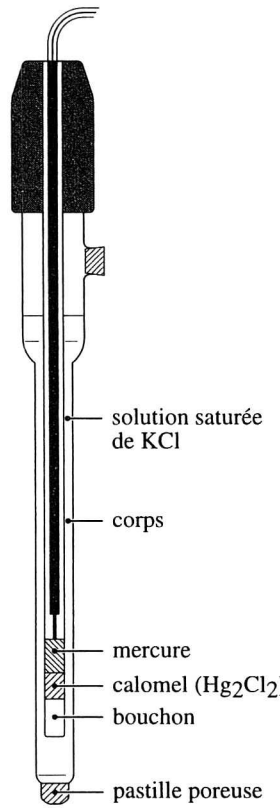


Schéma d'une électrode au calomel saturée.

d. Les électrodes de référence

Une électrode de référence doit avoir un potentiel que l'on peut considérer comme constant quelle que soit la solution avec laquelle elle est mise en contact. Couramment, on utilise l'électrode au calomel (système $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$) ou l'électrode au chlorure d'argent (système $Ag/AgCl/Cl^-$).

1. *L'électrode au calomel.* — Le couple rédox utilisé dans l'électrode au calomel est le couple Hg/Hg_2Cl_2. La réaction d'oxydoréduction est

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

L'application de la loi de Nernst à ce couple d'oxydoréduction donne

$$\Phi_{Hg} - \Phi_{sol} = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(a(Cl^-)\right)$$

où Φ_{Hg} est le potentiel du mercure et Φ_{sol} est le potentiel de la solution électrolytique en contact avec le chlorure de mercure (I).

L'activité des ions chlorure est fixée par la présence d'une solution de chlorure de potassium. Dans le cas où cette solution est saturée, on obtient alors une électrode au calomel saturée (ECS).

Le contact entre la solution de chlorure de potassium de l'électrode (phase au potentiel Φ_{sol}) et la solution dans laquelle l'électrode est plongée (phase au potentiel Φ'_{sol}) se fait généralement par l'intermédiaire d'une céramique poreuse. Les concentrations ioniques varient lors du passage de cette frontière ; en conséquence, cette jonction introduit une différence de potentiel dite potentiel de jonction $\Delta\Phi_j$, $(\Phi'_{sol} - \Phi_{sol})$ qui dépend de la solution étudiée. On obtient donc

$$\begin{aligned}\Phi_{Hg} - \Phi'_{sol} &= E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(Cl^-) + \Phi_{sol} - \Phi'_{sol} \\ &= E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(Cl^-) - \Delta\Phi_j.\end{aligned}$$

Ainsi, pour que les mesures de pH utilisant une électrode au calomel saturée comme électrode de référence soient valables, il faut travailler avec un potentiel de jonction $\Delta\Phi_j$ constant. En tenant compte du potentiel de jonction existant entre une solution saturée de chlorure de potassium (solution interne d'une électrode au calomel saturée) et une solution d'acide chlorhydrique où les ions hydronium ont une activité égale à 1, la différence de potentiel existant entre l'électrode de mercure de l'ECS et l'électrode de platine de l'ESH est égale à 0,244 V à 25 °C.

L'électrode au calomel saturée, très pratique dans la majorité des cas, ne permet pas certains types de mesure. Par exemple, l'obtention du coefficient d'activité moyen des ions hydronium et chlorure en fonction de la concentration dans une solution d'acide chlorhydrique, ne peut être obtenue à partir de la pile suivante :

$$Pt,\ H_2/HCl(c)//KCl(sat)/Hg_2Cl_2/Hg$$

En effet, la variation de la concentration en acide chlorhydrique a une influence simultanément sur la différence de potentiel interfaciale (qui peut s'exprimer en fonction du coefficient d'activité moyen) mais aussi sur la différence de potentiel de jonction. Les deux phénomènes sont généralement du même ordre de grandeur.

Ainsi, le passage d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,01 mol l^{-1} à une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol l^{-1} se traduit par une variation théorique du coefficient d'activité de

$$|\Delta \log(\gamma_{H^+})| = 0{,}043 \text{unité pH}$$

et par une variation théorique du potentiel de jonction de

$$\left| \frac{\Delta\Phi_j}{\ln(10)\frac{RT}{\mathcal{F}}} \right| = 0{,}027 \text{ unité pH (à 25 °C)}$$

2. *L'électrode* $Ag/AgCl/Cl^-$. — Cette électrode de référence s'obtient très facilement par électrolyse d'une solution molaire d'acide chlorhydrique, avec un fil d'argent pour anode et une électrode platine pour cathode. L'oxydation de l'argent à l'anode se traduit par l'apparition d'un précipité de chlorure d'argent.

Le système d'oxydoréduction mis en jeu à cette électrode est le système $Ag/AgCl/Cl^-$.

L'application de la loi de Nernst donne

$$\Phi_{Ag} - \Phi_{sol} = E^\circ(AgCl/Ag) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(Cl^-).$$

Le potentiel de cette électrode dépend de l'activité des ions chlorure en solution. Employée pour des systèmes contenant des ions chlorure dont l'activité ne varie pas au cours des mesures, c'est alors une électrode de référence sans jonction. Étant facilement utilisable dans un grand nombre de solvants et donnant des résultats hautement reproductibles, cette électrode se révèle très pratique.

Une autre électrode, dérivée de celle-ci, consiste à mettre en contact le couple $AgCl/Ag$ avec une solution de chlorure de potassium de concentration connue. Cette autre électrode de référence fonctionne selon le même principe que l'électrode au calomel (i.e., avec potentiel de jonction).

e. Les électrodes de mesure de pH

Un premier type d'électrode de mesure concerne les électrodes sensibles au pH des solutions.

1. *Introduction à la notion de pH.* — Par définition, le pH d'une solution est le cologarithme décimal de l'activité des ions H^+ dans la solution

$$pH = -\log\left(a\left(H^+\right)\right)$$

Le proton libre n'existe pas en solution. Il est fortement solvaté par le solvant. En solution aqueuse, il s'agit d'un ion hydronium H_3O^+ lui-même solvaté principalement sous forme de trihydrate. Il est présent sous forme ROH_2^+ dans les alcools et RNH_3^+ dans les amines primaires.

$a\left(H^+\right)$ désigne l'activité du proton solvaté. C'est une grandeur thermodynamique. Il est souhaitable de la relier à une grandeur facilement accessible : la quantité de matière contenue dans le système. On définit ainsi

$$a\left(H^+\right) = \gamma_{H^+}\left[H^+\right]$$

ou

$$a\left(H^+\right) = y_{H^+} m_{H^+}$$

où $\left[H^+\right]$ et m_{H^+} sont respectivement la concentration et la molalité des ions H^+, de coefficients d'activité respectivement γ_{H^+} et y_{H^+} selon les deux échelles

de mesure de composition. Les coefficients d'activité tendent vers 1 lorsque la concentration (ou la molalité) tend vers zéro (solution infiniment diluée).

Il existe des électrodes dont le potentiel dépend de l'activité des ions H^+. Néanmoins, comme on ne mesure que des différences de potentiel, la mesure du pH d'une solution tout comme la mesure de l'activité des ions H^+ sera toujours une grandeur approchée.

En pratique, la technique la plus répandue est de nature potentiométrique : on utilise une électrode réversible dont le potentiel dépend de l'activité des ions H^+ en solution et une électrode de référence.

Les deux principales électrodes utilisées pour la mesure du pH sont l'électrode à hydrogène et l'électrode de verre.

2. *L'électrode à hydrogène.* — Cette électrode est constituée d'un fil ou une feuille de platine plongeant dans une solution dans laquelle est maintenu un barbotage de dihydrogène. Le platine est platiné et une électrolyse préalable est nécessaire pour avoir une bonne adsorption du dihydrogène à la surface de l'électrode : ceci permet d'avoir un bon contact entre la phase gazeuse et l'électrode, condition nécessaire pour que l'équilibre d'oxydoréduction soit rapidement atteint. L'électrode doit être conservée dans une solution aqueuse (par exemple solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol l^{-1}). En effet, en contact avec l'air, elle sèche et perd son activité catalytique et n'est plus réversible aux ions H^+.

La pression en dihydrogène, à la surface du platine, est voisine de la pression atmosphérique (environ 1 bar). Pour des mesures de très hautes précisions, il faut tenir compte de la pression partielle de l'eau ($P_{H_2} = P_{tot} - P^s_{H_2O}$, où $P^s_{H_2O}$ désigne la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de travail), qui induit une erreur d'environ 0,01 unité pH et de la profondeur où est plongée l'électrode (il faut ajouter la pression due à la hauteur d'eau) qui induit une erreur d'environ 10^{-3} unité pH.

Le potentiel de l'électrode est égal, en appliquant la loi de Nernst :

$$\Phi_{Pt} - \Phi_{sol} = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln\left(\frac{a(H^+)}{\sqrt{\frac{P_{H_2}}{P_{ref}}}}\right)$$

avec, dans les conditions usuelles d'emploi $P_{H_2} = P_{ref} = 1$ bar.

L'électrode à hydrogène a un domaine d'utilisation illimité en pH. Les mesures peuvent être très précises. Mais cette électrode est d'un emploi peu pratique (utilisation d'un gaz explosif) et nécessite des temps d'attente pour une mesure de l'ordre de 30 minutes. Elle est de plus très sensible aux substances organiques, à la présence de SO_2, CN^- et d'autres poisons qui s'adsorbent à la surface de l'électrode et empêchent son bon fonctionnement. Elle est, en principe, utilisable dans n'importe quel solvant (dans lequel il faut cependant s'assurer du caractère réversible du couple H^+/H_2).

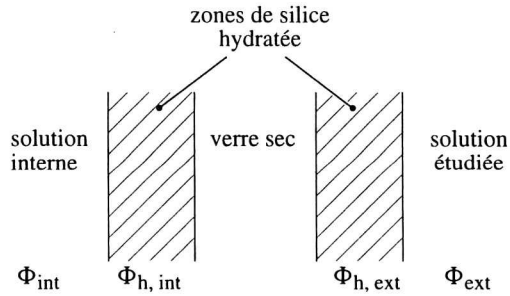
3. *L'électrode de verre.* — Elle est composée d'une électrode de référence plongeant dans une solution de pH fixé (généralement AgCl/Ag dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol l^{-1}). Une fine paroi de verre sépare cette dernière solution de la solution dont on désire mesurer le pH. Notons Φ_{Ag} le potentiel de l'argent, Φ_{int} le potentiel de la phase liquide interne et Φ_{ext} le potentiel de la phase liquide externe.

La différence de potentiel entre l'électrode d'argent et la phase liquide interne est constante :

$$\Phi_{Ag} - \Phi_{int} = E^{\circ}(AgCl/Ag) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a\left(Cl^{-}\right).$$

Les propriétés de l'électrode de verre sont dues aux possibilités d'échanges entre les ions sodium présents dans le verre et les protons présents dans la solution voisine de l'interface. L'épaisseur de la paroi en verre est d'environ 50 μm (ce qui explique la fragilité de l'électrode de verre).

Le fonctionnement de l'électrode de verre peut être schématisé en divisant la paroi en verre en trois domaines : deux domaines près des interfaces liquide/verre (dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,1 μm) sont constitués de silice hydratée, la partie centrale de la paroi en verre est constituée de verre sec.



La silice hydratée peut échanger les ions sodium avec les protons de la solution selon l'équilibre :

$$Na^{+}_{silice} + H^{+}_{sol} \rightleftharpoons Na^{+}_{sol} + H^{+}_{silice}$$

La partie centrale de la paroi n'est pas susceptible d'accueillir les protons car la silice n'est pas hydratée dans cette région.

La différence de potentiel se décompose en trois termes :

$$\Phi_{ext} - \Phi_{int} = (\Phi_{ext} - \Phi_{h,\,ext}) + (\Phi_{h,\,ext} - \Phi_{h,\,int}) + (\Phi_{h,\,int} - \Phi_{int})$$

Les termes $(\Phi_{ext} - \Phi_{h,\,ext})$ et $(\Phi_{h,\,int} - \Phi_{int})$ sont évalués en écrivant la conditions d'équilibre électrochimique pour le proton à chacune des interfaces silice hydratée/solution. Cette condition se traduit par

$$\mu^{\circ}_{sol}\left(H^{+}\right) + RT \ln a_{int}\left(H^{+}\right) + \mathcal{F}\Phi_{int} = \mu^{\circ}_{silice}\left(H^{+}\right) + RT \ln a_{h,\,int}\left(H^{+}\right) + \mathcal{F}\Phi_{h,\,int}$$

soit

$$\Phi_{h,\,int} - \Phi_{int} = \frac{\mu^{\circ}_{sol}(H^+) - \mu^{\circ}_{silice}(H^+)}{\mathcal{F}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{int}(H^+)}{a_{h,\,int}(H^+)}$$

où a_{int} et $a_{h,\,int}$ désignent respectivement les activités des ions hydronium dans la solution interne et dans la couche de silice hydratée au contact de la solution interne.

Ainsi

$$(\Phi_{ext} - \Phi_{h,\,ext}) + (\Phi_{h,\,int} - \Phi_{int}) = \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln \left(\frac{a_{int}(H^+) \cdot a_{h,\,ext}(H^+)}{a_{h,\,int}(H^+) \cdot a_{ext}(H^+)} \right)$$

On montre (cf. § bibliographie) que

$$\Phi_{h,\,ext} - \Phi_{h,\,int} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln \left(\frac{a_{h,\,int}(H^+) + \nu \cdot a_{h,\,int}(Na^+)}{a_{h,\,ext}(H^+) + \nu \cdot a_{h,\,ext}(Na^+)} \right)$$

où le coefficient ν dépend des propriétés des ions hydronium et sodium dans la silice non hydratée.

D'où

$$\Phi_{ext} - \Phi_{int} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{int}(H^+) + \lambda a_{int}(Na^+)}{a_{ext}(H^+) + \lambda a_{ext}(Na^+)} \right)$$

où λ est appelé coefficient de sélectivité potentiométrique : il traduit la sélectivité de réponse relative aux protons et aux ions sodium (plus λ est faible, et plus la réponse de l'électrode est sélective à l'activité des protons). Cette expression permet de comprendre la mauvaise réponse de l'électrode en verre dans des milieux fortement alcalins. En effet, en milieu très basique et riche en ions sodium, les termes $a(H^+)$ et $\lambda a(Na^+)$ peuvent être du même ordre de grandeur.

Dans les conditions usuelles utilisations (milieu de pH inférieur à 12), les termes $\lambda a(Na^+)$ sont négligeables devant $a(H^+)$. En modifiant la composition du verre, on peut inversement rendre $a(H^+)$ négligeable par rapport à $\lambda a(Na^+)$ et obtenir ainsi une électrode sélective aux ions Na^+.

L'électrode de référence qui est couplée avec l'électrode en verre pour la mesure du pH est en contact (à un potentiel de jonction près), avec la phase au potentiel Φ_{ext}, avec $\Phi_M - \Phi_{ext} = \Phi_{ref}$ où Φ_M est le potentiel du métal de l'électrode de référence. Ainsi, la différence de potentiel mesurée entre électrodes métalliques vaut

$$\begin{aligned} \Delta E = \Phi_{Ag} - \Phi_M &= E^{\circ}(AgCl/Ag) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(Cl^-) + \Phi_{int} - \Phi_{ref} - \Phi_{ext} \\ &= E^{\circ}(AgCl/Ag) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln\left(a(Cl^-)\right) - \Phi_{ref} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{ext}}{a_{int}} \right) \end{aligned}$$

Dans l'expression ci-dessus, seul le terme a_{ext} dépend de la nature de la solution externe dont on cherche à mesurer le pH. La différence de potentiel mesurée

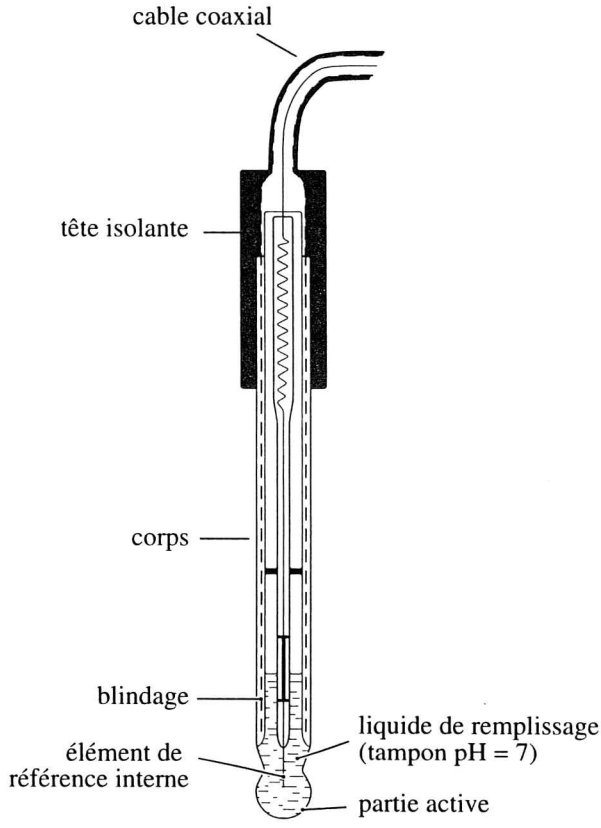


Schéma d'une électrode de verre

dépend donc linéairement du pH de la solution externe. En fait, la pente n'est jamais tout à fait égale à la pente théorique et on observe plutôt une dépendance selon la loi

$$\Delta E = a + b\,\mathrm{pH}$$

où les constantes a et b sont ajustées avant chaque série de mesure. Cette opération est appelée étalonnage de l'électrode de verre.

L'électrode en verre, très pratique, présente cependant quelques inconvénients :

— la fine paroi en verre, nécessaire pour atteindre rapidement un état quasi-stationnaire de répartition des ions hydronium dans le verre, rend l'appareil fragile et interdit l'utilisation de celle-ci dans des milieux riches en ions fluorure (où il y a attaque du verre) ;

— la réponse de cette électrode est faussée pour la mesure de pH très faibles (inférieur à 1) et pour les pH élevés (supérieur à 11). Cette dernière erreur (appelée erreur alcaline) est souvent due à la présence d'ions sodium qui peuvent intervenir au même titre que les ions hydronium dans la création du potentiel de jonction ($\Phi_{ext} - \Phi_{int}$) : la membrane de verre n'est pas totalement sélective aux ions hydronium. L'emploi d'un verre au lithium (à la place de sodium) permet d'éliminer l'erreur alcaline (si les solutions utilisées ne contiennent pas d'ions lithium) ;

— l'électrode de verre doit être hydratée pour être sensible aux ions hydronium. Il faut donc la maintenir dans une solution aqueuse (eau pure ou solution tampon de pH intermédiaire) lorsqu'elle n'est pas utilisée.

Il existe des procédures pour régénérer des électrodes de verre abîmées. Un « bain de jouvence » est constitué d'une solution à 20 % de difluorure d'ammonium (contenue dans un bécher en polyfluoroéthylène). Ce traitement dissout un peu de la surface du verre et ne doit être employée que lorsque tout autre procédé a échoué. Le rôle dissolvant des ions fluorure est corrélé à l'abaissement du point de fusion des silicates par addition de fluorure : on admet qu'il y a remplacement partiel des ions oxyde par les ions fluorure, ce qui se traduit par un abaissement du point de fusion et à une augmentation de la solubilité du solide dans l'eau.

CHOIX DES ÉLECTRODES EN POTENTIOMÉTRIE

La potentiométrie à courant nul est une technique d'analyse électrochimique qui peut être utilisée pour déterminer l'activité (donc de façon approchée, la concentration) d'une espèce ou plus couramment suivre ses variations. Ce type de mesures est utile soit au cours d'un dosage, pour mettre en évidence le point équivalent, soit dans une solution particulière pour accéder à une constante thermodynamique, soit au cours du temps pour accéder à la vitesse d'une réaction.

Le voltmètre utilisé mesure la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence. Les électrodes de référence les plus couramment utilisées au laboratoire sont l'électrode au calomel saturée, l'électrode au chlorure d'argent et l'électrode au sulfate mercureux (constituée comme l'électrode au calomel mais utilisant du sulfate mercureux très insoluble dans l'eau et du sulfate de potassium).

L'électrode de mesure peut-être :

— une électrode en verre indicatrice de l'activité des protons en solution ;

— une électrode métallique de première espèce, indicatrice de l'activité de certains ions métalliques en solution (exemple : argent, cuivre). L'échange électronique doit être rapide et le métal ne doit pas réagir avec le solvant ;

— une électrode métallique de troisième espèce (par exemple, électrode en platine) quand on veut étudier les couples d'oxydoréduction mettant en jeu des espèces solubles (par exemple le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}) pour lesquelles l'échange

électronique est rapide à l'interface métal-solution. C'est le type d'électrode utilisé quand on souhaite mettre en évidence le saut de potentiel lors de l'équivalence d'un dosage d'oxydoréduction.

MESURE DU pH EN SOLUTION AQUEUSE

On se limitera ici à l'utilisation d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel.

Après branchement de ces électrodes à un pHmètre, un rinçage soigné de celles-ci à l'eau est nécessaire pour enlever toute trace de la solution dans laquelle les électrodes sont conservées. Sécher ensuite délicatement les électrodes à l'aide de papier.

a. Étalonnage du pHmètre

Pour cette opération, on utilise deux solutions tampon, généralement de pH 4 et 7 pour des études en milieu acide, et de pH 7 et 10 (ou 9,2) pour des études en milieu basique. Plongez les électrodes dans l'une des solutions tampon et ajuster le pH lu à la valeur correcte à l'aide du bouton « étalonnage ». Lorsque le pH affiché correspond au pH du tampon, sortir les électrodes de la solution tampon, les rincer à l'eau, les sécher puis les plonger dans la seconde solution tampon. Ajuster le pH lu à l'aide du bouton « pente » ou « température » : il faut à nouveau faire correspondre le pH lu avec le pH du tampon. Après rinçage et séchage des électrodes, on plonge les électrodes dans le premier tampon. Si le pH lu ne correspond pas au pH du tampon, recommencer la procédure. La valeur indiquée par l'appareil se stabilise plus rapidement si on agite doucement les solutions tampons (attention à l'électrode en verre). Remarque importante : pour certains appareils, le bouton « température » est sans action sur la mesure affichée lorsque le pH de la solution étudiée est voisin de 7 ; dans ce cas, deux opérations suffisent à condition de commencer l'étalonnage par le réglage du bouton « étalonnage » pour une solution tampon de pH 7. Enfin, avant de sortir les électrodes d'une solution, le pHmètre doit être placé en position « attente ».

b. Mesure

Après rinçage des électrodes, les plonger dans la solution dont on désire mesurer le pH. Agiter doucement la solution, à l'aide d'un agitateur magnétique, et attendre la stabilisation du pH lu. À la fin des mesures, rincer les électrodes et les replacer dans leurs solutions de stockage.

MESURE DU pH EN SOLVANT NON AQUEUX

Les électrodes en verre et au calomel sont généralement utilisables dans certains solvants non aqueux. Cependant, les jonctions entre les solutions non aqueuses et les solutions aqueuses contenues dans les électrodes courantes introduisent de fortes valeurs pour les potentiels de jonction. Il est ainsi préférable d'utiliser des électrodes spéciales dont les solvants internes sont identiques au solvant d'étude.

Cela nécessite, comme dans le cas de l'eau, un étalonnage du pHmètre. L'emploi de tampons dans le solvant de mesure permet de relier la différence de potentiel mesurée au pH des solutions.

Dans le cas de l'utilisation d'électrodes adaptées au solvant aqueux en milieu non aqueux, la tendance à la déshydratation de l'électrode de verre et la très forte résistivité des solutions induisent généralement des instabilités lors des mesures. L'équilibrage des électrodes dans le solvant de mesure, qui sert alors de solvant de stockage, permet de diminuer fortement l'incidence du premier facteur. L'ajout d'un sel d'ammonium quaternaire augmente la conductance des solutions et peut améliorer la stabilité des mesures.

BIBLIOGRAPHIE

BATES R.G., 1964, *Determination of pH, theory and practice*. Wiley.
WESCOTT C.C., 1978, *pH measurements*. Academic Press.
BARD A.J. & FAULKNER L.R., 1983, *Électrochimie, principes, méthodes et applications*. Masson.

1.1.3. Polarographie

La polarographie est basée sur l'exploitation de courbes intensité/potentiel relatives à des microélectrolyses réalisées dans une cellule dont l'électrode de travail est l'électrode à goutte de mercure (EGM).

LE POLAROGRAPHE ET LES CONDITIONS OPÉRATOIRES

L'appareil comporte :

— une cellule contenant la solution à étudier dans laquelle plongent trois électrodes : l'EGM, une électrode de référence (par exemple, une électrode au calomel saturée) et une contre-électrode (un fil de platine) ;

— un potentiostat imposant une différence de potentiel stable et contrôlée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, différence de potentiel que l'on peut faire varier linéairement en fonction du temps ;

— un enregistreur de courant.

Les trois électrodes ne sont vraiment nécessaires que pour les milieux de très faible conductivité (solvants organiques). Pour les solutions aqueuses, on peut se limiter à une électrode de travail et une électrode de référence, à condition que cette dernière soit de grande surface pour y limiter la densité de courant. La chute ohmique entre ces deux électrodes peut être considérée comme négligeable.

L'EGM est constituée d'un capillaire de diamètre intérieur de l'ordre de 50 μm alimenté par le mercure contenu dans un réservoir placé à une hauteur variable de 20 à 50 cm au-dessus du capillaire. La position du réservoir (ou la pression

exercée sur le mercure) est réglée de façon à ce que la durée de formation d'une goutte dans la solution soit de l'ordre de 2 à 6 s.

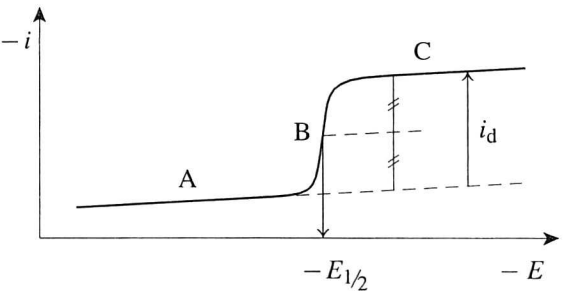
L'EGM a des propriétés intéressantes : c'est une électrode dont la surface est constamment renouvelée et n'est donc jamais modifiée par exemple par dépôt de produit à l'électrode ; elle donne des résultats très reproductibles. De plus la surtension de réduction des ions hydronium sur le mercure est beaucoup plus grande que sur tous les autres métaux. Le domaine d'électroactivité est donc relativement étendu vers les potentiels négatifs (jusqu'à $-1{,}5$ à -2 V/ECS). Ceci permet l'étude de la réduction d'un grand nombre de cations, y compris celle des alcalins, dans certaines conditions. Du côté des potentiels positifs le domaine d'électroactivité est limité par l'oxydation du mercure ; il dépend du milieu et est au maximum de $+0{,}4$ V/ECS.

La solution, en plus des espèces étudiées (concentrations de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-5} mol l^{-1}), comporte généralement un électrolyte indifférent appelé électrolyte support dont la concentration doit être au moins 100 fois supérieure aux précédentes pour que la migration des espèces électroactives soit négligeable. Ce peut être le chlorure de potassium ou un mélange tampon lorsqu'il est nécessaire de fixer le pH. C'est en général la réduction de l'électrolyte support qui limite le domaine d'électroactivité du côté des potentiels négatifs (réduction par exemple du cation K^+ ou de l'ion hydronium). Pour étudier la réduction des cations alcalins il faut utiliser un sel d'ammonium quaternaire comme électrolyte support.

De plus il faut souvent ajouter un suppresseur de maximum et éliminer le dioxygène dissous dans la solution.

LE POLAROGRAMME

1. *Sa forme générale.* — Le polarogramme correspond la plupart du temps à l'étude d'une réduction, donc par convention à i et E négatifs. On représente alors $-i = f(-E)$. Sa forme habituelle pour une solution comportant une seule espèce électroactive, M^{n+}, est la suivante :



Dans la partie A, M^{n+} n'est pas réduit. Le faible courant observé, appelé courant résiduel, est dû à la réduction d'impuretés (par exemple des traces de dioxygène

dissous) et aussi au fait que l'interface électrode/solution se comporte comme un condensateur (courant capacitif).

Dans la partie B, un courant plus important résulte de la réduction de M^{n+} à la surface du mercure produisant un amalgame du métal M. La présence de M^{n+} à la surface du mercure est renouvelée par diffusion des ions M^{n+} de la solution (la migration est assurée par l'électrolyte support). La vitesse de réduction, donc l'intensité du courant croît lorsque $|E|$ augmente.

La partie C est un palier. Elle correspond à des valeurs de potentiel pour lesquelles la réduction de M^{n+} est infiniment rapide à l'électrode. Le courant d'électrolyse est alors limité par la vitesse de diffusion de M^{n+} et est pour cela nommé courant limite de diffusion (noté i_d). Il est proportionnel à la concentration de M^{n+} dans la solution et est de l'ordre de quelques microampères pour des solutions de concentrations 10^{-3} mol l^{-1} en espèces électroactives.

La figure ci-dessus, appelée vague polarographique, est simplifiée : elle représente l'enveloppe d'un polarogramme réel qui comporte toujours des oscillations. En effet au cours de la formation de la goutte, la surface de l'électrode de travail varie et pour un potentiel donné, l'intensité du courant varie périodiquement au cours du temps.

Le potentiel pour lequel $i = i_d/2$, est appelé potentiel de demi-vague, noté $E_{1/2}$. Sa valeur est caractéristique de la réaction rédox dans l'électrolyte support utilisé ($E_{1/2}$ pour un cation donné peut être assez fortement modifié si l'électrolyte support complexe M^{n+} par exemple).

2. *Les maxima polarographiques.* — Les polarogrammes présentent souvent des anomalies : avant d'atteindre la valeur limite i_d , le courant dépasse notablement cette valeur puis diminue plus ou moins brutalement vers i_d. Le polarogramme comporte alors un pic, ou une bosse au début de la partie C, appelé maximum polarographique. Ces maxima sont dus à des phénomènes complexes de tension superficielle liés à des mouvements rapides de solution au voisinage de la goutte. On peut les supprimer par addition de très petites quantités de substances tensioactives (gélatine, colorants tels que le méthylorange, triton X 100,...). Une trop grande concentration en suppresseur diminue le courant limite de diffusion. Une concentration de l'ordre de 10^{-2} % en gélatine suffit.

3. *Vagues successives.* — Le polarogramme d'une solution comportant plusieurs espèces électroactives dont les potentiels de demi-vague diffèrent d'au moins 200 mV comportent des vagues successives. Chaque vague correspond à une espèce et sa hauteur est proportionnelle à la concentration de celle-ci et à la racine carrée de son coefficient de diffusion.

Le polarogramme peut également comporter deux vagues successives dans le cas où la réduction d'une seule espèce peut conduire à deux espèces différentes : par exemple le polarogramme de Cu (II) en milieu ammoniacal comporte deux vagues (la première correspond à la réduction de Cu (II) en Cu (I) et la deuxième à la réduction de Cu (I) en Cu(0) amalgamé). Ces deux vagues ont d'ailleurs

la même hauteur parce qu'elles correspondent toutes deux à une réduction à un électron et que le courant de diffusion est limité par la seule diffusion de Cu (II) complexé par l'ammoniac.

4. *Interférence du dioxygène dissous.* — Le dioxygène est réductible à la surface de l'EGM. et son polarogramme présente deux vagues : la première correspond à la réduction de O_2 en H_2O_2 et son potentiel de demi-vague en milieu acide se situe vers $-0{,}05$ V/ECS ; la deuxième correspond à la réduction de H_2O_2 en H_2O et son potentiel de demi-vague est voisin de $-0{,}95$ V à $-1{,}2$ V/ECS suivant le pH du milieu.

Le courant de réduction du dioxygène dissous s'ajoute à celui de la réduction des espèces étudiées dans une solution. Si l'on veut utiliser le polarogramme à des fins analytiques, il faut éliminer le dioxygène dissous dans la solution par barbotage de diazote pendant au moins dix minutes avant les mesures.

LE COURANT LIMITE DE DIFFUSION. L'ÉQUATION DE ILKOVIC

La valeur du courant limite de diffusion, i_d, est proportionnelle à la concentration, C, de l'espèce électroactive étudiée dans la solution et au nombre d'électrons mis en jeu dans sa réduction (ou son oxydation). Ilkovic a le premier établi la relation suivante :

$$i_d = 708 n \sqrt{D} C m^{2/3} t^{1/6} \qquad \text{(à 25 °C)}$$

où i_d est exprimé en μA, C en mmol l^{-1}, D en $cm^2\ s^{-1}$ (coefficient de diffusion de l'espèce étudiée dans la solution), m en mg s^{-1} (masse de mercure qui s'écoule par seconde) et t en s. n est le nombre de Faraday correspondant à la réduction d'une mole de l'espèce étudiée.

i_d est une fonction périodique du temps, la période étant la durée de formation d'une goutte, τ. La valeur maximale de i_d est celle correspondant à τ. Dans les appareils dont les oscillations sont amorties, le courant mesuré à mi-hauteur des oscillations est le courant moyen :

$$i_{d\,moy} = 6/7 i_{d\,max} = 607 n \sqrt{D} C m^{2/3} \tau^{1/6}$$

m et τ dépendent de la hauteur de mercure, h, entre la surface du réservoir et l'extrémité du capillaire. On montre que le produit $m^{2/3}\tau^{1/6}$ est proportionnel à $\sqrt{h}$.

L'une des applications de la polarographie est l'analyse quantitative basée sur le fait que $i_d = kC$. D'après ce qui précède k dépend d'un certain nombre de facteurs. La technique suppose donc un étalonnage préalable et pour une bonne précision, il faut maintenir la température et la hauteur h constantes au cours de l'ensemble des mesures.

APPLICATIONS

1. *Analyse inorganique.* — C'est de loin l'application la plus importante. La polarographie permet en une seule expérience de faire l'analyse qualitative et

quantitative d'un mélange. Les caractéristiques des vagues polarographiques sont données dans les ouvrages cités en référence. Pour que la séparation de différentes espèces soit bonne il faut que les potentiels de demi-vague diffèrent d'au moins 250 mV. On peut être amené à utiliser des milieux complexants pour que cette condition soit remplie.

La précision est de l'ordre de 2 à 3 % pour les solutions de concentration 10^{-2} à 10^{-4} mol l^{-1}. Elle peut être, moyennant les précautions signalées ci-dessus, de 5 % pour les solutions de l'ordre de 10^{-5} mol l^{-1}. Pour des concentrations plus faibles, le courant résiduel capacitif interfère. Cette contribution capacitive est prise en compte dans la technique de polarographie à impulsions surimposées.

Le principal inconvénient de la polarographie est la limite en oxydation à des potentiels voisins de +0 V/ECS.

2. *Analyse organique.* — Cette méthode peut également être appliquée à l'analyse organique bien que les réactions des composés organiques soient souvent plus lentes et plus complexes.

3. L'étude des vagues et de leurs positions en fonction de certains réactifs permet d'élucider certains mécanismes de réactions.

4. L'étude des variations du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration en complexant d'un cation permet de déterminer la stœchiométrie et la constante de formation d'un complexe.

BIBLIOGRAPHIE

POINTEAU R. & BONASTRE J., 1970, *Éléments de polarographie*. Masson.
MEITES L., 1965, *Polarographic techniques*. Interscience Publishers.

1.2. Méthodes spectroscopiques

Les méthodes spectroscopiques sont des méthodes d'étude très puissantes de la matière : il s'agit d'interactions matière-rayonnement qui mettent en évidence l'existence de niveaux d'énergie discrets dans les édifices polyatomiques.

L'exposé qui suit présente de façon succincte les différentes méthodes spectroscopiques d'absorption couramment utilisées par le chimiste, sans décrire les appareils utilisés et leurs principes de fonctionnement.

NIVEAUX D'ÉNERGIE DANS UN ÉDIFICE POLYATOMIQUE

L'énergie E d'une molécule ou d'un ion est quantifiée et se décompose en plusieurs contributions :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

où E_{el} représente l'énergie électronique, E_{vib} l'énergie de vibration, E_{rot} l'énergie de rotation. À ces termes peut s'ajouter une énergie d'interaction entre la molécule et un champ extérieur, par exemple magnétique.

Les énergies de rotation et vibration sont mises en évidence par les spectroscopies infrarouge et Raman. Les énergies des différents termes électroniques sont mises en évidence par la spectroscopie U.V.-visible. Finalement, les interactions entre molécules et champ magnétique sont mises à contribution dans les spectroscopies RMN et RPE.

a. Ordre de grandeur des énergies mises en jeu

Il peut y avoir transition entre deux niveaux énergétiques d'une molécule (ou d'un ion) lorsque celle-ci est irradié par un photon dont la fréquence, ν, correspond à l'écart d'énergie, ΔE, entre les deux niveaux considérés :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ la longueur d'onde et σ le nombre d'onde.

Les ordres de grandeur de l'énergie mise en jeu sont ainsi souvent précisés par la nature du rayonnement utilisé pour assurer les transitions entre les différents niveaux autorisés. Le tableau suivant indique les longueurs d'onde, nombres d'onde, énergies et gammes spectrales des différentes techniques spectroscopiques utilisées couramment en physico-chimie.

énergie	eV	kJ mol^{-1}	domaine	λ	σ (cm^{-1})
magnétique nucléaire	10^{-9} à 10^{-6}	10^{-4} à 10^{-7}	ondes radio	1 à 1 000 m	10^{-5} à 10^{-2}
magnétique électronique	10^{-6} à 10^{-4}	10^{-2} à 10^{-4}	microondes	1 cm à 1 m	10^{-2} à 1
rotation	10^{-6} à 10^{-2}	10^{-4} à 1	infrarouge et microonde	100 μm à 1 m	10^{-2} à 100
vibration	10^{-2} à 1	1 à 100	infrarouge	1 à 100 μm	100 à 10 000
transition électronique	1 à 6	100 à 600	U.V.-visible	160 à 1 000 nm	10 000 à 60 000

b. Énergie de rotation

L'étude du rotateur rigide en mécanique quantique montre que l'énergie de rotation est quantifiée suivant la relation

$$E_{rot} = J(J+1)hB_v$$

où J est le nombre quantique de rotation, h la constante de Planck et B_v la constante de rotation qui est reliée au moment d'inertie I_v de la molécule :

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 I_v}.$$

J prend toutes les valeurs entières comprises entre 0 et $+\infty$.

Pour qu'une molécule possède un spectre de rotation en infrarouge, elle doit posséder un moment dipolaire qui varie lors de l'absorption du rayonnement et les transitions autorisées correspondent à $\Delta J = \pm 1$ (en absorption, $\Delta J = +1$).

Les écarts énergétiques correspondants valent donc

$$\Delta E_{rot}(J, J+1) = 2(J+1)hB_v$$

c'est-à-dire des bandes, équidistantes en fréquence et distantes de $2B_v$. Le spectre permet ainsi de déterminer la valeur de $2B_v$ et donc d'accéder au moment d'inertie, donc à la distance internucléaire (dans le cas des molécules diatomiques).

Dans le cas d'une molécule diatomique ou linéaire, il n'existe qu'un seul moment d'inertie. Dans le cas des molécules non linéaires, il existe deux ou trois moments d'inertie, ce qui complique notablement l'exploitation des spectres, surtout en l'absence d'éléments de symétrie.

Expérimentalement, on observe des raies qui ne sont pas équidistantes car la distance internucléaire augmente avec l'énergie de rotation. C'est le phénomène de distorsion centrifuge et le modèle du rotateur rigide n'est plus parfaitement adapté.

c. Énergie de vibration

1. *Cas des molécules diatomiques.* — L'étude de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique montre que l'énergie de vibration est quantifiée :

$$E_{vib} = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

où n est le nombre quantique de vibration qui peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et $+\infty$, ν une fréquence caractéristique du système étudié, reliée à la masse réduite du système m ($1/m = 1/m_A + 1/m_B$) et à la constante de force k de la liaison entre atomes (la dérivée seconde du potentiel d'interaction entre les atomes) selon la relation

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Pour qu'une molécule possède un spectre de vibration en infrarouge, elle doit posséder un moment dipolaire qui varie au cours de la transition. Ceci impose $\Delta n = \pm 1$ (en absorption, $\Delta n = +1$). Et le spectre d'absorption se réduit à une bande centrée sur n. La connaissance de n et de la masse des atomes liés permet donc d'accéder à la constante de force k.

Cependant, un spectre infrarouge enregistré dans la gamme spectrale correspondant aux transitions de vibration, n'est pas constitué de raies fines car chaque état de vibration est caractérisé par différents états de rotation : il y a donc transition entre états de vibration-rotation et le spectre est constitué de bandes. Divers autres phénomènes (et en particulier l'interaction de la molécule avec son environnement) conduisent également à l'élargissement de ces raies d'absorption.

2. *Cas des molécules polyatomiques.* — La molécule constituée de n atomes est décrite par l'association de ressorts (dont le nombre dépend de la géométrie exacte de la molécule) de constante de force k_i. Ceci correspond à $3n - 5$ modes normaux de vibration si la molécule est linéaire et $3n - 6$ modes normaux de vibration si la molécule n'est pas linéaire. À chaque mode normal de vibration sont associées une constante de force et une masse réduite. À un mode normal de vibration sont aussi associées les coordonnées normales correspondantes qui peuvent soit correspondre à une variation des distances interatomiques et on parle alors de vibration de valence, soit correspondre à des variations d'angles entre liaisons et on parle alors de vibration de déformation.

3. *Analyse fonctionnelle.* — L'expérience montre que certains atomes liés donnent un signal, en particulier de vibration de valence, dont la fréquence est à peu près indépendante de la molécule. Cette propriété est très importante car elle permet l'identification de fonction à partir du spectre infrarouge.

Le tableau page suivante donne quelques nombres d'onde caractéristiques des vibrations de valence de certaines fonctions (ou enchaînement d'atomes).

d. Énergie électronique

Un édifice polyatomique présente plusieurs niveaux d'énergie électronique. Une approche orbitalaire relie ces différents niveaux à l'existence de différents termes issus d'une configuration électronique. La compréhension des transitions électroniques dans une molécule (ou un complexe) doit donc utiliser de façon systématique la théorie des groupes. Nous allons illustrer ce point dans un cas simple : le méthanal (de formule H_2CO).

1. *Exemple du méthanal.* — La molécule de méthanal appartient au groupe de symétrie C_{2v} qui possède quatre représentations irréductibles : A_1, A_2, B_1 et B_2. La table de caractère de ce groupe de symétrie est donné ci-dessous (l'axe C_2 est selon z) :

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2 ; y^2 ; z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x ; R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y ; R_x	yz

Tableau de nombres d'ondes caractéristiques des vibrations de valence de quelques fonctions

liaison	composé	nombre d'onde (en cm^{-1})	commentaire
C—H		2 840 à 3 000	
=C—H		> 3 000	
≡C—H		3 267 à 3 333	
Ar—H		3 000 à 3 100	
O—H	alcool libre	3 584 à 3 650	fine
	liaison H	3 200 à 3 550	massif
N—H	amine et amide	3 400 à 3 520	
	NH_4^+	3 030 à 3 300	
	RNH_3^+	2 800 à 3 000	
	$R_1R_2NH_2^+$	2 700 à 3 000	
	$R_1R_2R_3NH^+$	2 250 à 2 700	
S—H	thiol	2 550 à 2 800	faible
C=C	non conjugué	1 640 à 1 667	peu intense
C=C	conjugué	1 600 à 1 650	
C≡C		2 100 à 2 260	peu intense
C=C	aromatique	1 650 à 2 000	plusieurs bandes
C—N	amine aliphatique	1 020 à 1 250	
	amine aromatique	1 266 à 1 342	
C=N		1 471 à 1 689	
C≡N	nitrile	2 240 à 2 260	fine
C—O	1 000 à 1 260		plus intense pour les éthers
C=O	cétone normale	1 715	intense
	aldéhyde	1 720 à 1 740	
	acide carboxylique	1 760	
	ester	1 735 à 1 750	
	amide	1 650 à 1 695	
	chlorure d'acide	1 785 à 1 815	
COO^-	carboxylate	1 400	
		1 550 à 1 650	
N=N	azo	1 576	
NO_2	nitro	1 372 et 1 550	
	nitrate organique	1 625 à 1 660	intense
		1 255 à 1 300	
N=O	nitrite organique	1 650 à 1 680	isomère *trans*
		1 610 à 1 625	isomère *cis*