REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR–BATNA 1

Faculté des sciences de la matière

Département de chimie

Polycopié de cours :

Module : méthodes électrochimiques d'analyse et d'investigation

Master 1 Chimie de l'eau

Réalisé par Dr. AMRANE Chahrazad.

Avant-propos

Le présent polycopié est destiné aux étudiants en Master 1 chimie de l'eau. Le contenu des chapitres de ce document est en adéquation avec le programme définis dans le cadre de l'offre de formation.

Le polycopié se compose de cinq chapitres abordant les principes fondamentaux des diverses méthodes électrochimiques d'analyse et d'investigation. Le premier chapitre explore les bases de la cinétique électrochimique, tandis que la deuxième traite des phénomènes de corrosion, de leurs mécanismes, ainsi que des aspects thermodynamiques et cinétiques, et les méthodes de protection contre ce phénomène. Le troisième chapitre se concentre sur une technique électroanalytique essentielle : la polarographie, avec ses différents types. Le quatrième chapitre présente la voltammétrie cyclique, en expliquant ses principes, ses paramètres et ses applications. Enfin, le cinquième chapitre examine la voltamétrie à redissolution. Chaque chapitre allie théorie et exemples pour faciliter l'apprentissage des différentes méthodes électrochimiques.

L'objectif principal de cet enseignement est de maîtriser les méthodes électroanalytiques et d'investigation afin de comprendre et d'étudier les mécanismes des phénomènes électrochimiques.

Sommaire

Avant-propos	**1**
Chapitre I : Aspect cinétique de la réaction électrochimique	**2**
I.1. Notion générale de cinétique chimique :	**2**
I.2. Vitesse de la cinétique électrochimique :	**7**
I.3. Théorie de la cinétique électrochimique : loi de Butler – Volmer:	**10**
I.3.1. Équilibre redox et courant électrique :	**11**
I.3.2. Systèmes réversibles et irréversibles :	**13**
I.3.3. Le courant d'échange :	**15**
I.3.4. La relation de Butler - Volmer:	**17**
Chapitre II : La corrosion	**28**
II.1. Généralités sur la corrosion.	**29**
II.2. La pile électrochimique de corrosion : différentes sortes de corrosion	**32**
II.2.1. Corrosion galvanique :	**32**
II.2.2. Corrosion par aération différentielle :	**33**
II.3. Aspect thermodynamique de la corrosion :	**34**
II.3.1. Diagramme de Pourbaix :	**34**
II.3.2. Stabilité des espèces vis – vis d'une solution aqueuse :	**41**
II.4. Cinétique électrochimique de la corrosion	**44**
II.5. Méthodes de protection contre la corrosion :	**47**
II.5.1. La protection cathodique ou l'anode sacrificielle :	**47**
III.5.2. Les revêtements :	**48**
II.5.3. L'anodisation :	**48**
II.5.4. Les inhibiteurs :	**49**
Chapitre III : La polarographie	**50**
III.1. Rappels sur les méthodes voltampérométriques :	**51**

III. 2. Les méthodes polarographiques : 53

III. 2.1. La polarographie classique : 55

III.2.2. Les méthodes polarographiques impulsionnelles : 58

III. 2.2.1. La polarographie impulsionnelle normale (PIN) : 58

III.2.2.2. La polarographie impulsionnelle différentielle (PID) : 59

III.3. Les applications de la polarographie : 60

III.3.1. Surveillance environnementale : 60

III.3.2. Analyse pharmaceutique : 61

III.3.3. Sécurité alimentaire et contrôle de qualité : 61

III.3.4. Science des matériaux : 61

Chapitre IV : La voltammétrie cyclique. 63

IV. 1. Définition de la méthode : 64

IV. 2. Principe de la méthode : 64

IV. 3. Les paramètres clés de la voltampérométrie cyclique 65

IV.4. Voltampérogramme cyclique 66

IV.5. Le courant et le potentiel en voltammétrie cyclique : 67

IV.6. Les électrodes utilisées en voltammétrie cyclique : 68

IV.7. Les applications de la voltammétrie cyclique : 68

IV.7.1. Étude des mécanismes redox : 68

IV.7.2. Étude de la cinétique des réactions : 68

IV.7.3. Stockage d'énergie : Batteries et supercondensateurs 69

IV.7.4. Électrosynthèse et capteurs électrochimiques 69

Chapitre V : la voltammétrie à redissolution 70

V.1. Introduction aux méthodes d'analyse à redissolution 71

V.2. Principe général des méthodes à redissolution : 71

V.3. La voltamétrie à redissolution anodique : 72

V.3.1. Principe de La voltamétrie à redissolution anodique : 72

V.3.2. Polarogramme de la voltammétrie à redissolution anodique : 75

V.3.3. Avantages et inconvénients : 77

V.3.4. Les applications de la voltamétrie à redissolution anodique (VRA) 77

V.4. La voltamétrie à redissolution cathodique (VRC) : 78

V.4.1. Principe de la voltamétrie à redissolution cathodique : 79

V.4.2. Polarogramme de la voltamétrie à redissolution cathodique : 80

V.4.3. Avantages et inconvénients : 81

V.4.4. Les applications de la voltamétrie à redissolution cathodique (VRC) : 81

Chapitre I : Aspect cinétique de la réaction électrochimique

I.1. Notion générale de cinétique chimique :

La cinétique chimique consiste à étudier la vitesse des réactions chimiques, qu'elles soient rapides, lentes ou très lentes. Il s'agit d'une grandeur physique instantanée, qui dépend de l'état du système en réaction à un moment précis. Avant d'aborder l'étude des vitesses des réactions électrochimiques, il est important de rappeler certaines notions fondamentales de cinétique chimique.

On considère la réaction chimique générale suivante :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Dans un premier temps, on peut définir la vitesse comme la variation de la quantité de matière d'un produit ou d'un réactif au fil du temps. Ainsi, on peut exprimer la vitesse du réactif A :

$$v = -\frac{n_A(t_2) - n_A(t_1)}{t_2 - t_1}$$

Où :

v: la vitesse de la réaction chimique.

$n_A(t_1)$: est la quantité de matière de l'espèce A au temps t_1.

$n_A(t_2)$: est la quantité de matière de l'espèce A au temps t_2.

Le signe (-) permet d'obtenir une vitesse positive ; tant que $n_A(t_2) < n_A(t_1)$ donc $n_A(t_2) - n_A(t_1) < 0$.

L'expression précédente de la vitesse repose sur la prise de deux temps précis. Pour obtenir une définition plus générale, il est nécessaire de prendre en compte les

coefficients stœchiométriques propres à chaque espèce et d'introduire la notion d'avancement (ζ).

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

L'avancement est une grandeur positive définie pour chaque espèce i (réactif ou produit). Un signe négatif est attribué si i est un réactif.

$n_i(t)$: la quantité de matière de l'espèce i au temps t quelconque.

$n_i(t=0)$: la quantité initiale de l'espèce i.

ν_i : le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction chimique.

Ainsi, l'expression de la vitesse d'une réaction chimique s'écrit de la manière suivante :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

Et en remplaçant l'avancement par son expression, on obtient :

$$v = \frac{d}{dt}\left(\frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{n_i(t)}{\nu_i}\right) - \frac{d}{dt}\left(\frac{n_i(t=0)}{\nu_i}\right)$$

$$v = \frac{d}{dt}\left(\frac{n_i(t)}{\nu_i}\right) - 0 = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i(t)}{dt}$$

Donc, nous allons définir la vitesse d'une réaction chimique en tenant compte des coefficients stœchiométriques de chaque espèce. Nous pouvons alors donner l'expression générale de la vitesse spécifique pour chaque espèce.

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i(t)}{dt}$$ et dans notre réaction: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c}\frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d}\frac{dn_D}{dt}.$$

Dans ce cas, l'unité de la vitesse s'exprime en mol/s ou en mol/min. Il est également possible d'exprimer la vitesse d'une réaction chimique en fonction des concentrations des espèces (lorsque la réaction se déroule en solution), pour la réaction précédente :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

Dans ce cas, l'unité est exprimée en mol/L. S ou mol/L.min.

La courbe ci-dessous illustre l'évolution des quantités de matière du produit C et du réactif A en fonction du temps :

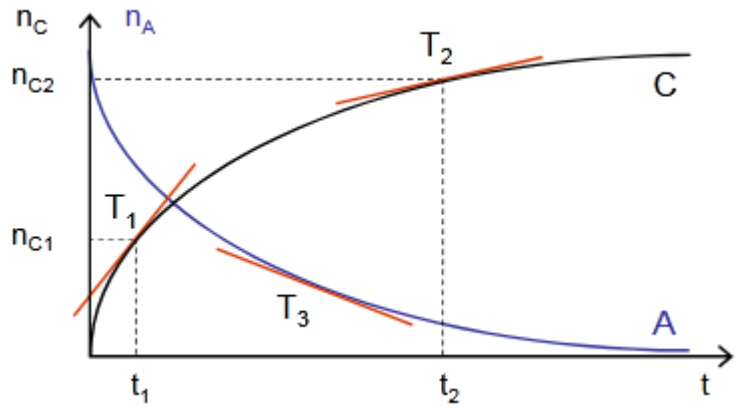


Figure I.1. Variation de la concentration du réactif A et du produit C en fonction du temps

Les vitesses de formation et de disparition sont calculées à partir de la pente de la tangente à la courbe.

La vitesse peut également être exprimée en fonction de la constante de vitesse k et des concentrations des réactifs.

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}.$$

Où :

k: la constante de vitesse de la réaction.

α et β sont appelés "ordres partiels de la réaction" et α + β est nommée ordre global de la réaction.

Dans ce cas, on dit que la vitesse d'une réaction chimique augmente lorsque les quantités des réactifs A et B sont élevées. En effet, plus la concentration des réactifs est importante, plus la probabilité de collision entre A et B est grande, ce qui accélère la réaction.

L'équation d'Arrhenius permet de représenter la constante de vitesse k :

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Où :

A : appelé facteur de fréquence, représente la fréquence des collisions efficaces entre les molécules des réactifs.

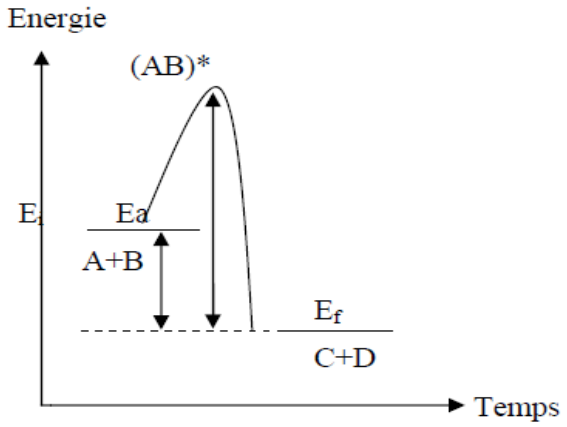
R : la constante des gaz parfaits (8.13 J/K.mol).

T: est la température.

E_a est l'énergie d'activation de la réaction.

L'énergie d'activation correspond à la barrière énergétique que les réactifs doivent surmonter pour que la réaction ait lieu. Cette notion peut être expliquée par la théorie du complexe activé, qui postule qu'une réaction passe par la formation d'un complexe transitoire avant la conversion des réactifs en produits. Ainsi, le complexe activé représente un état de transition dont la structure diffère de celle des réactifs, mais n'est pas encore celle des produits selon :

$$aA + bB \rightarrow (AB)^{*} \rightarrow cC + dD$$



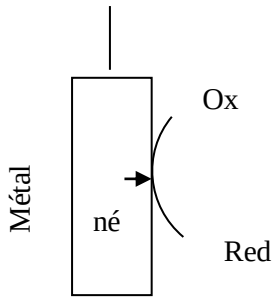
L'énergie d'activation correspond alors à la différence entre l'énergie de l'état de transition et celle des réactifs.

I.2. Vitesse de la cinétique électrochimique :

La réaction électrochimique se distingue de la réaction chimique en ce qu'elle implique un échange d'électrons, ce qui produit un courant électrique lorsque la réaction se déroule à la surface d'une électrode.

Pour étudier la cinétique électrochimique, on prend en compte la réaction suivante :

$$Ox + ne^{-} \leftrightarrow Red$$



La vitesse de réaction peut être exprimée en fonction de la quantité de matière du réactif, qui est l'espèce oxydante dans ce cas :

$$v(t) = -\frac{dn_{Ox}(t)}{dt}.$$

Étant donné que les réactions électrochimiques se déroulent à la surface d'une électrode (interface entre l'électrode et l'électrolyte), considérée comme un réservoir d'électrons, la vitesse de cette réaction dépend fortement de la surface de l'électrode. Il est donc logique de prendre en compte la surface S et de normaliser la vitesse en fonction de celle-ci. En définissant la vitesse normalisée par unité de surface de l'électrode, on obtient :

$$v(t) = -\frac{1}{S}\frac{dn_{Ox}(t)}{dt}$$

Cette notion, appelée vitesse surfacique, s'exprime en mol/s·cm² ou en mol/s·m².

La quantité d'espèce oxydante peut être déterminée à l'aide de la loi de Faraday, en sachant que chaque mole d'Ox consomme n moles d'électrons pour se transformer en Red :

$$Q = n(e^-).F$$

$$Q = n.n_{Ox}.F$$

$$n_{Ox} = \frac{Q}{n.F}$$

En remplaçant l'expression de n_{Ox} dans l'équation de la vitesse, on obtient :

$$v(t) = -\frac{1}{S}\frac{d(\frac{Q}{n.F})(t)}{dt}$$

$$v(t) = -\frac{1}{SnF}\frac{dQ(t)}{dt}$$

Par définition, un courant électrique représente le déplacement de charges électriques dans un circuit au cours du temps. La charge, exprimée en coulombs (C), varie en fonction du temps, mesuré en secondes (S), ce qui donne un courant mesuré en ampères (A), donc :

$$i(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$$

On en déduit donc la vitesse en surface :

$v(t) = -\frac{i(t)}{SnF}$ ou bien $v(t) = -\frac{j(t)}{nF}$ sachant que $j = \frac{i}{S}$

j représente la densité de courant par unité de surface d'électrode, j est exprimée en A/cm². Ce premier raisonnement concerne la réaction cathodique (dans le sens de réduction), et on peut formuler l'expression de la vitesse cathodique v_c de la manière suivante :

$$v_c = -\frac{i_c}{nFS}$$

On peut également formuler l'expression de la vitesse anodique v_a pour la réaction anodique (dans le sens d'oxydation) de manière similaire, ce qui donne :

$$v_a = \frac{i_a}{nFS}$$

Pour le courant globale on a : $i = i_a + i_c$ donc :

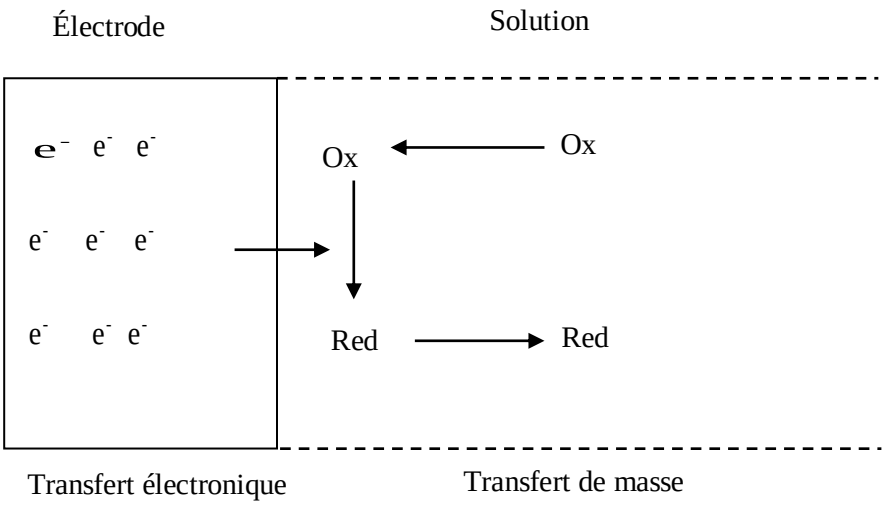
$$i = nFSv_a - nFSv_c$$

$$i = nFS(v_a - v_c)$$

Par convention, on considère que le courant est négatif lorsque les électrons sont transférés de l'électrode vers la solution, c'est-à-dire dans le sens de la réduction (côté cathodique), et positif lorsque les électrons passent de l'électrolyte vers l'électrode, ce qui correspond au sens de l'oxydation (côté anodique).

I.3. Théorie de la cinétique électrochimique : loi de Butler – Volmer:

La transformation électrochimique qui se produit à l'interface métal/solution se compose de deux processus successifs : d'abord un transfert de masse, puis un transfert électronique. Le premier processus consiste à déplacer les ions vers l'électrode à travers différents mécanismes de transport de matière, tels que la convection, la migration et la diffusion. Ensuite, l'échange d'électrons se réalise à la surface de l'électrode. Ce processus peut être illustré par la représentation suivante :



Le processus global d'une transformation électrochimique dépend de deux phénomènes : la cinétique du transfert de masse et celle du transfert électrochimique. Par conséquent, la vitesse globale de ce processus est limitée par le phénomène le plus lent.

Dans ce cours, nous allons supposer que la cinétique de la réaction électrochimique (le transfert d'électrons) est l'étape limitante, c'est-à-dire celle qui limite la vitesse du processus global.

I.3.1. Équilibre redox et courant électrique :

Dans cette section, nous allons chercher de relier le courant à la cinétique de la réaction électrochimique. Considérons la réaction suivante :

$$Ox + ne^- \underset{ka}{\overset{kc}{\leftrightarrow}} Red$$

Nous avons déjà établi la relation entre le courant mesuré et la vitesse globale de la réaction électrochimique de la manière suivante :

$$i = nFSv = nFS(v_a - v_c)\,.$$

De même que la réaction chimique, on peut exprimer la vitesse d'une réaction électrochimique (qu'il s'agisse d'oxydation ou de réduction) en termes de constante de vitesse k. Pour cela, nous allons définir une constante de vitesse anodique k_a, associée à la réaction d'oxydation, ainsi qu'une constante de vitesse cathodique k_c, associée à la réaction de réduction. Les expressions suivantes décrivent les vitesses anodique et cathodique en fonction des concentrations des espèces Ox et Red au voisinage de l'électrode au temps t :

$$v_a = k_a.C_{Red}(0,t)\,.$$

$$v_c = k_c.C_{Ox}(0,t)\,.$$

On peut exprimer les constantes de vitesse ka et kc de manière analogue aux constantes de vitesse chimique (selon la loi d'Arrhenius) :

$$k = k_0.e^{(-\frac{\Delta_r G^{\neq}}{RT})}$$

Nous n'allons pas le démontrer dans ce cours, mais en introduisant le potentiel appliqué à l'électrode ainsi que le potentiel d'équilibre du couple étudié, on obtient :

$$k_a = k_0.e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E-E^0)\right)}$$

$$k_c = k_0.e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}.(E-E^0)\right)}$$

Avec :

k_0 est la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique exprime en m/s ou cm/s.

α est le coefficient de transfert de charge ou coefficient de symétrie ($0 < \alpha < 1$); de manière générale, sa valeur est de voisinage de 0.5.

Des fois, dans certains livres d'électrochimie, on met β à la place de (1-α) et on dit que α+β=1.

En remplaçant les expressions de va et vc dans la relation du courant, celle-ci devient :

$$i = nFS(v_a - v_c) = nFS(k_a.C_{Red}(0,t) - k_c.C_{Ox}(0,t))$$

En remplaçant également les expressions de ka et kc, cela nous conduit à :

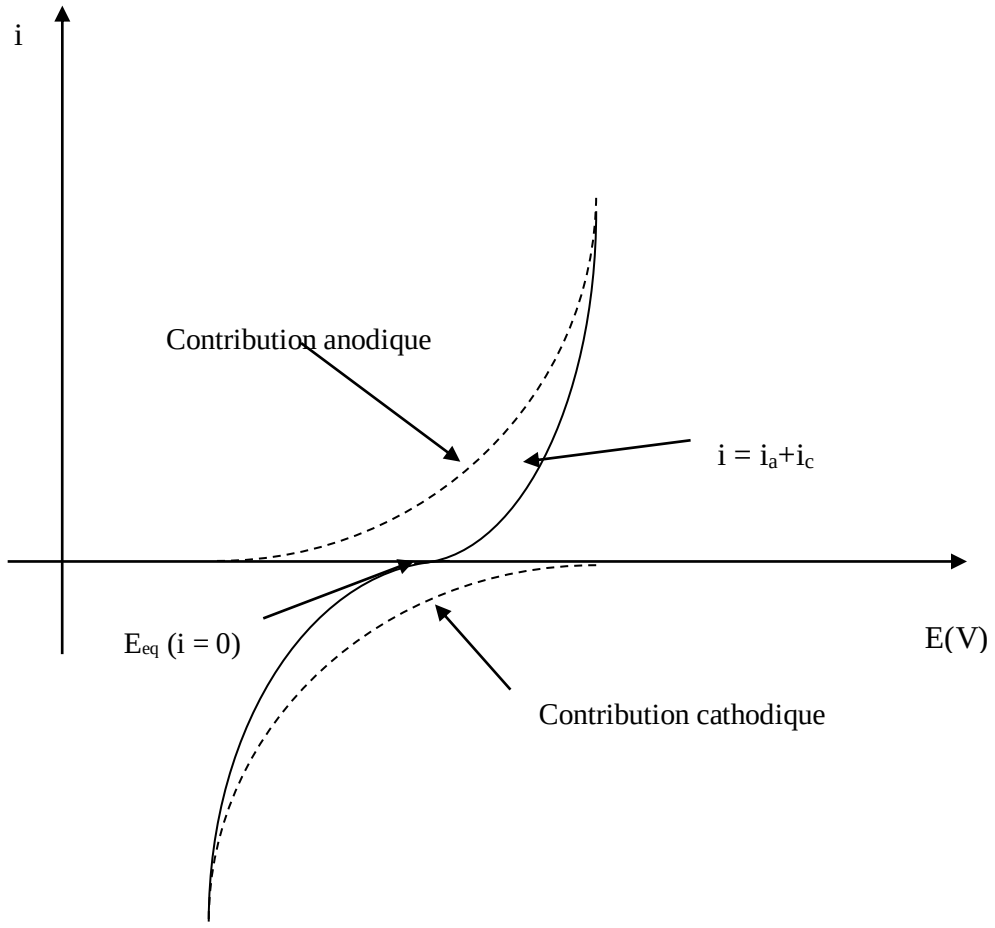
$$i=nFSk_0\left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E-E^0)\right)}.C_{Red}(0,t) - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}.(E-E^0)\right)}.C_{Ox}(0,t)\right]$$

Il est possible de décomposer le courant total en deux parties distinctes : l'une correspondant à la réaction d'oxydation et l'autre à la réaction de réduction, ce qui s'exprime ainsi :

Composante anodique : $i_a = nFSv_a = nFSk_0.e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E-E^0)\right)}.C_{Red}(0,t)$.

Composante cathodique : $i_c = -nFSv_c = -nFSk_0 e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.(E-E^0)\right)}.C_{Ox}(0,t)$.

Le courant total se compose d'une contribution anodique et d'une contribution cathodique, et la forme de la courbe i = f(E) est illustrée ci-dessous :



I.3.2. Systèmes réversibles et irréversibles :

La cinétique d'un système électrochimique, correspondant à la transformation d'une espèce à la surface de l'électrode, est proportionnellement liée à la valeur de la constante k_0, également appelée constante intrinsèque de transfert de charge. On dit que :

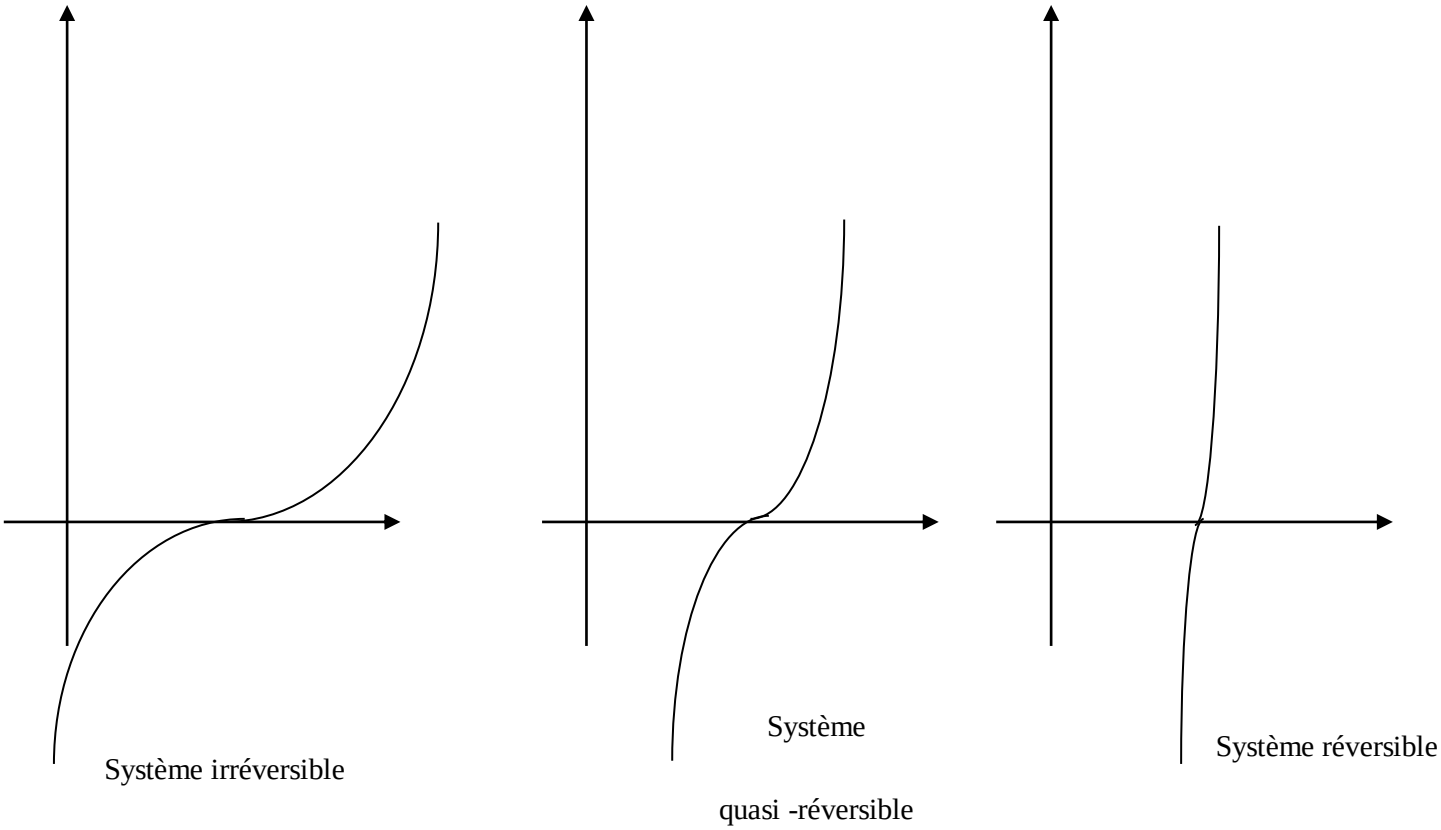
❖ Pour des valeurs élevées de k_0 (entre 0.1 et 10 cm/s) le système sera dit "rapide" ou électrochimiquement réversible.

❖ Pour des valeurs faibles de k_0 (entre 10^{-15} et 10^{-6} cm/s) le système sera dit "lent" ou électrochimiquement irréversible.

❖ Pour des valeurs moyennes de k_0 (entre 10^{-6} et 0.1 cm/s) le système sera dit "quasi - réversible", et c'est le cas le plus général dans les systèmes électrochimiques.

Il est important de souligner que le terme "réversible" en électrochimie diffère complètement de son utilisation en chimie, où il fait référence à la possibilité de revenir en arrière dans une réaction. En électrochimie, "réversible" signifie que la réaction est rapide, tandis que "irréversible" indique qu'elle est lente.

Les courbes ci-dessous illustrent la forme de la courbe i = f(E) pour chaque cas :



I.3.3. Le courant d'échange :

Au potentiel d'équilibre, les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue, ce qui s'exprime ainsi :

$$i_a = |i_c| = i_0$$

Cette valeur commune aux deux courants est appelée i_0 et désignée comme le courant d'échange.

$$i = i_a + i_c = nFS(v_a - v_c) = 0 \quad \Rightarrow i_a = -i_c$$

Au potentiel d'équilibre, les concentrations en Ox et Red sont homogènes dans toute la solution, y compris à proximité de l'électrode. On obtient alors :

$$i = nFSk_0\left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C^*_{Red} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C^*_{Ox}\right) = 0$$

Où : C^*_{Ox} et C^*_{Red} sont les concentrations des espèces en solution dans ce cas.

On a donc :

$$e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C^*_{Red} = e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C^*_{Ox}$$

$$e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)+\frac{\alpha nF}{RT}(E_{eq}-E^0)\right)} = \frac{C^*_{Ox}}{C^*_{Red}}$$

$$e^{\left(\frac{nF}{RT}(E_{eq}-E^0)\right)} = \frac{C^*_{Ox}}{C^*_{Red}}.$$

L'expression de Nernst est également donnée comme suit :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{C^*_{Ox}}{C^*_{Red}}\right)$$

Cette expression peut être réécrite de la manière suivante :

$$e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)} = \left(\frac{C^*_{Ox}}{C^*_{Red}}\right)^{-\alpha}$$

On remplace la dernière expression dans l'expression de courant d'échange, on obtient:

$$i_0 = nFSv_C = nFSk_0.e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C^*_{Ox}$$

$$|i_c| = i_0 = nFSk_0.e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C^*_{Ox} = nFSk_0.\left(\frac{C^*_{Ox}}{C^*_{Red}}\right)^{-\alpha}.C^*_{Ox}$$

Enfin, on arrive à une expression simplifiée du courant d'échange :

$$i_0 = nFSk_0\left(C^*_{Red}\right)^{\alpha}.\left(C^*_{Ox}\right)^{1-\alpha}$$

La valeur de i_0 est directement proportionnelle à celle de k_0, ce qui en fait un excellent indicateur de la réversibilité d'un système. Plus i_0 est élevé, plus le système est réversible. Il dépend également des concentrations des espèces en solution : des concentrations plus élevées rendent le système plus rapide.

I.3.4. La relation de Butler - Volmer:

Dans le paragraphe précédent, nous avons exprimé le courant en fonction du potentiel d'équilibre, du potentiel standard et des concentrations des espèces Ox et Red en solution. Pour compléter l'étude de la cinétique d'un système électrochimique, il est nécessaire d'étudier la courbe courant-potentiel en pratique (c'est-à-dire en tenant compte du potentiel appliqué au système) et d'exprimer la relation entre le courant et la surtension.

On a la relation de surtension suivante :

$$E = \eta + E_{eq} \Leftrightarrow \eta = E - E_{eq}$$

Intégrons le terme de surtension dans l'expression du courant définie auparavant :

$$i = nFSk_0\left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E-E^0)\right)}.C_{Red}(0,t) - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}.(E-E^0)\right)}.C_{Ox}(0,t)\right]$$

$$i = nFSk_0\left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(\eta+E_{eq}-E^0)\right)}.C_{Red}(0,t) - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}.(\eta+E_{eq}-E^0)\right)}.C_{Ox}(0,t)\right]$$

$$i = nFSk_0\left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta\right)}e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C_{Red}(0,t) - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}.\eta\right)}e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)}.C_{Ox}(0,t)\right]$$

La combinaison de cette expression avec celle du potentiel de Nernst, d'une part, et celle du courant d'échange déjà établie, d'autre part :

$$e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.(E_{eq}-E^0)\right)} = \left(\frac{C^*_{Ox}}{C^*_{Red}}\right)^{-\alpha}$$

$$i_0 = nFSk_0\left(C^*_{Red}\right)^{\alpha}.\left(C^*_{Ox}\right)^{1-\alpha}$$

Ce qui nous conduit à l'expression suivante :

$$i = i_0\left(e^{\left(\frac{(1-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}.\frac{C_{Red}(0.t)}{C^*_{Red}} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}.\frac{C_{Ox}(0,t)}{C^*_{Ox}}\right)$$

Cette relation s'applique lorsque le transfert de charge représente l'étape limitante de la réaction, ce qui implique qu'il n'existe pas de différence entre les concentrations en solution et à l'électrode. On obtient ainsi l'expression reliant le courant et la surtension, dite relation de Butler-Volmer.

$$i = i_0\left(e^{\left(\frac{(1-\alpha nF}{RT}.\eta\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}\right)$$

Afin de simplifier cette équation, des approximations peuvent être effectuées en fonction des valeurs de η.

Cas des faibles surtensions : η→0 :

Dans ce cas, lorsque le potentiel appliqué est proche du potentiel d'équilibre, il est possible d'utiliser un développement limité de l'exponentielle :

$$e^x \underset{si\, x \to 0}{\to} 1 + x$$

Ce qui conduit à :

$$i = i_0\left(e^{\left(\frac{(1-\alpha nF}{RT}.\eta\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}\right) \approx i_0\left(1+\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta-\left(1-\frac{\alpha nF}{RT}.\eta\right)\right)$$

$$\Leftrightarrow i = i_0\left(\frac{nF}{RT}.\eta\right)$$

$$\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi_0} = R_{TC}$$

La RTC, ou résistance de transfert de charge, est une grandeur ayant la dimension d'une résistance. Dans un système électrochimique, plus cette résistance est élevée, plus le système est lent.

Cas des fortes surtensions : $\eta \rightarrow \infty$:

Dans ce cas, la valeur le potentiel appliqué est largement supérieur au potentiel d'équilibre (E >> Eeq), le courant observé provient principalement de la contribution anodique, c'est-à-dire de la réaction d'oxydation ; donc :

$$i = i_a + i_c \approx i_a$$

$$i=i_0\left(e^{\left(\frac{(1-\alpha nF}{RT}.\eta\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}\right) \approx i_0.e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta\right)}$$

En appliquant la fonction logarithme népérien, on obtient :

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta$$

La dernière expression correspond à l'équation d'une droite (ln(i)=f(η)) dont la pente est donnée par $\frac{(1-\alpha)nF}{RT}$ et l'ordonné à l'origine par ln (i_0).

Cas ou η→ - ∞:

En appliquant le même raisonnement que précédemment, lorsque E << Eeq, le courant est principalement dû à la contribution cathodique, c'est-à-dire à la réaction de réduction ; donc :

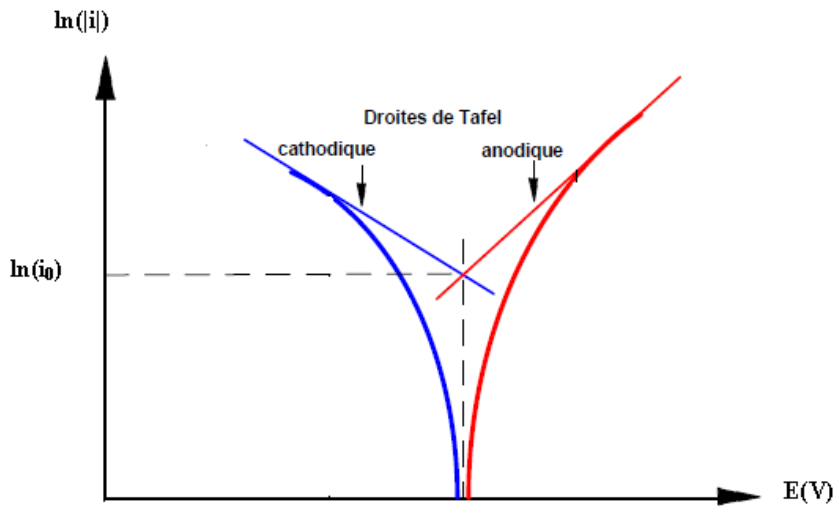
$$i = i_a + i_c \approx i_c$$

$$i = i_0\left(e^{\left(\frac{(1-\alpha nF}{RT}.\eta\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}\right) \approx -i_0.e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}$$

$$\ln(|i|) = \ln(i_0) - \frac{\alpha nF}{RT}.\eta$$

La dernière expression correspond à l'équation d'une droite (ln(i)=f(η)) dont la pente est donnée par $-\frac{\alpha nF}{RT}$ et l'ordonné à l'origine par ln (i_0).

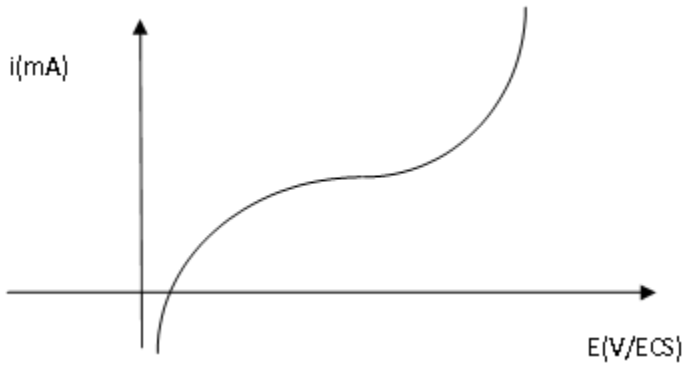
Ces deux équations de droites (pour η → ±∞) sont appelées les droites de Tafel, ou approximation de Tafel. La figure ci-dessus illustre la forme typique d'une courbe des droites de Tafel ($\ln(|i|)$ =f(η)). L'intersection entre ces droites permet de déterminer graphiquement la valeur du courant d'échange et les pentes permettent de déterminer le coefficient de charge ainsi que le nombre d'électron échangé.



Exercice d'application :

L'étude porte sur un mélange d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} à une concentration égale (0,0005 mol/L) dans une solution aqueuse contenant un électrolyte support (K_2SO_4 à 1 mol/L). Pour ce faire, la courbe de polarisation à 25°C, représentée ci-dessous, est tracée à l'aide d'un montage classique à trois électrodes (électrode de travail : platine ; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS). La surface de l'électrode de travail est de 30 mm².

On donne : E° (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V/ESH.



1. Déterminez le potentiel d'équilibre du couple considéré.
2. À partir de quelle surtension peut-on appliquer les approximations de Tafel ? Pour les calculs, on supposera que les approximations de Tafel sont valides lorsque le rapport ia/|ic| est inférieur à 1 % dans le domaine cathodique et que le rapport |ic|/ia est inférieur à 1 % dans le domaine anodique.
3. Calculez le coefficient de transfert de charge du processus électrochimique en appliquant les approximations de Tafel.
4. Déterminez le courant d'échange ainsi que la constante de vitesse standard K_0 de la réaction.
5. Calculez la valeur de la résistance de transfert de charge.

<u>Correction</u> :

1. La réaction électrochimique mise en jeu est :

$$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$$

Détermination du potentiel d'équilibre du couple :

$$E_{eq}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 + \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$E_{eq}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = 0.77 V/ENH = 0.525 V/ECS

2. dans le domaine anodique ($E >> E_{eq}$), on considère que l'approximation de Tafel est valable si :

$$\frac{|i_c|}{i_a} < 0.01$$

Selon l'équation de Butler-Volmer, il est établi que :

$$i = i_0\left(e^{\left(\frac{(1-\alpha nF}{RT}.\eta\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}\right) = i_a + i_c$$

Avec :

$i_a = i_0.e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta\right)}$ et $i_c = -i_0.e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}.\eta\right)}$

D'où résulte l'inégalité suivante :

$$\frac{e^{\left[-\frac{\alpha nF}{RT}.\eta\right]}}{e^{\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta\right]}} < 0.01$$

On en déduit donc que :

$e^{\left(-\frac{nF}{RT}.\eta\right)} < 0.01$ donc : $-\frac{nF}{RT} < \ln(0.01)$

Et enfin : $\eta > 4.6\frac{RT}{nF}$

A 25°C, cette relation devient : $\eta > \frac{0.118}{n}$

En suivant le même raisonnement dans le domaine cathodique, on conclut que les approximations de Tafel sont valables pour :

$$|\eta| > \frac{0.118}{n}$$

Dans notre cas (n=1), ces approximations s'appliqueront pour des surtensions supérieures à 0,118V dans le domaine anodique et inférieures à -0,118V dans le domaine cathodique.

3. D'après les approximations de Tafel, on a :

Pour le domaine cathodique : $i \approx i_c = -i_0 . e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}.\eta\right)}$

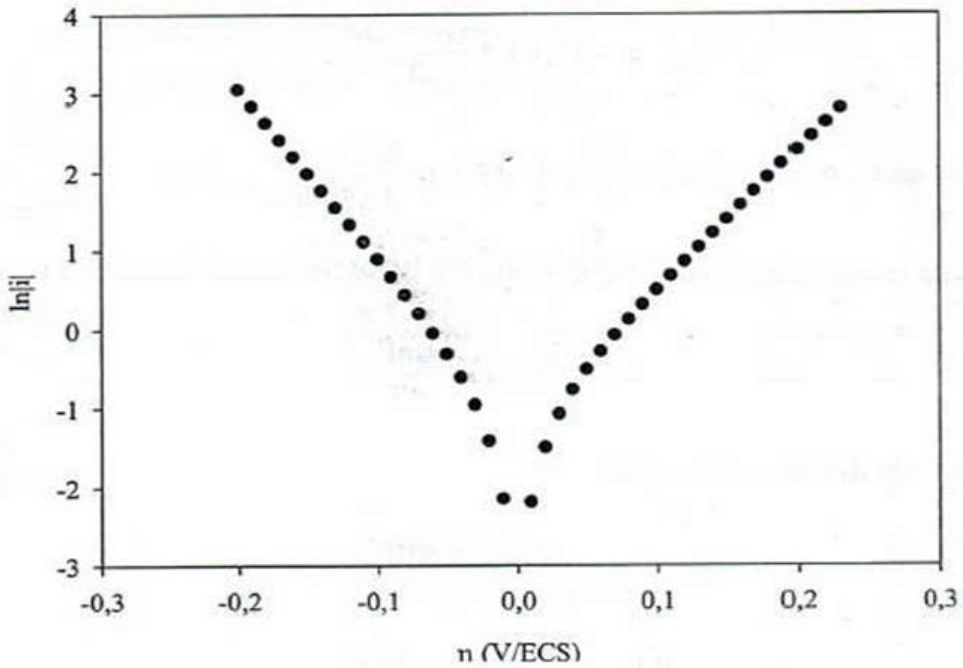
Il en résulte donc que : $\ln|i| = \ln(i_0) - \frac{\alpha nF}{RT}.\eta$

Pour le domaine anodique : $i \approx i_a = i_0 . e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta\right)}$

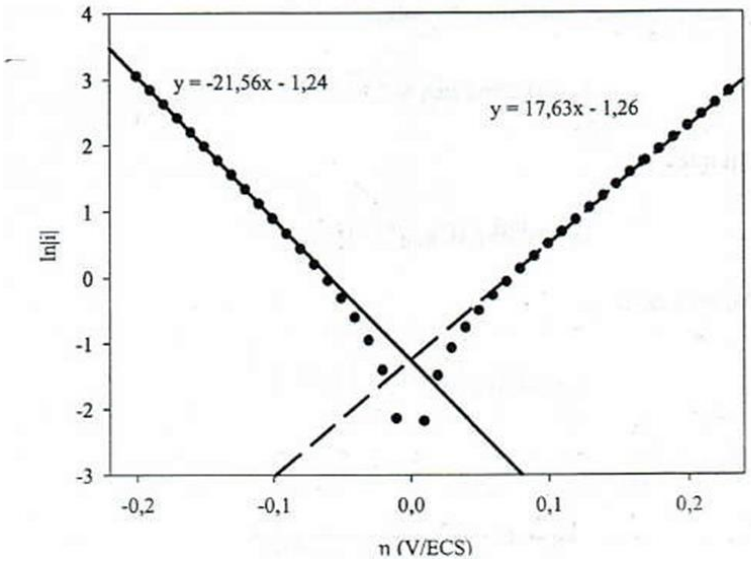
Il en résulte donc que : $\ln|i| = \ln(i_0) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta$

À partir de la courbe de polarisation fournie dans l'énoncé, il est possible de tracer la courbe ln|i|=f(η), avec η = E-0,525 (par rapport à l'ECS). Certaines coordonnées sont présentées dans le tableau ci-dessous :

η (V)	-0.18	-0.16	-0.14	-0.12	-0.10	-0.08	-0.06	-0.04	-0.02
i (mA)	-13.7	-8.91	-5.8	-3.75	-2.42	-1.54	-0.94	-0.54	-0.24
ln|i|	2.62	2.19	1.75	1.32	0.88	0.43	-0.05	-0.62	-1.42
η (V)	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.12	0.14	0.16	0.18
i (mA)	0.11	0.34	0.59	0.92	1.36	2.35	3.36	4.78	6.79
ln|i|	-2.19	-1.08	-0.62	-0.08	0.31	0.85	1.21	1.56	1.92



Nous pouvons ensuite tracer les droites de Tafel en nous basant sur les points situés dans la zone où |η|>0,018 V.



L'équation de la première droite de Tafel s'exprime ainsi : $\ln|i| = \ln(i_o) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}.\eta$

La pente de cette droite est : p = 17.63 = $\frac{(1-\alpha)nF}{RT}$.

On en déduit que : α = 1-17.63*(8.31*298/1*96500) = 0.55.

L'équation de la deuxième droite de Tafel est : $ln|i| = ln(i_0) - \frac{\alpha nF}{RT}.\eta$

La pente de cette droite est : p = -21.56 =-αnF/RT

On en déduit que α = 0.55.

4. l'intersection des deux droites de Tafel donne : $\ln(i_0) = -1.25$.

On en déduit : i_0 = 0.2856 mA = $2.5856*10^{-4}$ A.

De plus, on sait que : $i_0 = nFSk_0(C^*_{red})^{\alpha}.(C^*_{ox})^{1-\alpha}$

Dans notre cas, on a donc : $i_0 = nFSk_0[Fe^{2+}]^{\alpha}[Fe^{3+}]^{1-\alpha}$

Par conséquent,

$$k_0 = \frac{i_0}{FS[Fe^{2+}]^{\alpha}[Fe^{3+}]^{1-\alpha}}$$

En prenant soin de convertir les concentrations en mol/m^3 et la surface en m^2, on obtient :

$$k_0 = \frac{2{,}65.10^{-4}}{96500.0{,}3.10^{-4}.(0.0005*10^3)^{0.55}.(0.0005*10^3)^{0.45}}$$

k_0 = 1 ,98.10^{-5} m/s = 1,98.10^{-3} cm/s.

5. la résistance d transfert de charge se définit comme : :

$$R_{TC} = \frac{RT}{nFi_0}$$

il s'avère que :

$$R_{TC} = \frac{8{,}31.298}{96500.2{,}865.10^{-4}} = 89.6\ \Omega$$

Chapitre II : La corrosion

II.1. Généralités sur la corrosion.

La corrosion est une réaction d'oxydoréduction survenant entre un métal et son environnement lorsque ce dernier comprend des agents oxydants. Durant cette réaction, le métal M est oxydé en une espèce ionique dissoute Mn^{n+} :

$$M \leftrightarrow M^{n+} + ne^-$$

On considère qu'un métal subit une corrosion lorsque la concentration de ses ions en solution excède 10^{-6} mol/l.

La corrosion est dite sèche quand les agents oxydants se trouvent en phase gazeuse, comme dans le cas de la corrosion par le dioxygène de l'air, et humide quand ces agents oxydants sont présents en solution aqueuse, comme pour la corrosion d'un acier en milieu marin.

Dans le cas de la corrosion humide, les principaux agents oxydants sont l'oxygène dissous et les protons.

La corrosion humide d'un métal se produit principalement lorsque le dioxygène et l'eau sont présents en même temps. Par ailleurs, l'intensité de la corrosion augmente lorsque l'environnement est riche en ions tels que les chlorures ou les sulfates.

Réactions de corrosion :

Les réactions d'oxydoréduction qui se produisent entre le métal et un agent oxydant présent dans l'environnement sont irréversibles. En milieu aqueux, toute corrosion entraîne l'oxydation du métal et provoque une réaction électrochimique avec un transfert d'électrons : le métal cède des électrons lors de la réaction d'oxydation, tandis que l'agent oxydant les capte au cours de la réaction de réduction.

Pour un métal M, l'équation de demi-réaction correspondant à l'oxydation s'exprime ainsi :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

Afin d'exprimer la demi-équation de réduction, il faut distinguer plusieurs milieux :

1. En milieu acide et désaéré, c'est-à-dire lorsque la concentration en dioxygène dissous est nettement inférieure à celle des ions hydrogène H+, la réaction de réduction correspond à la transformation des ions H+ en H2.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

2. En milieu acide et aéré, où la concentration en O2 est plus élevée que celle des ions H+, la réaction de réduction correspond à la conversion du dioxygène en eau :

$$1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O.$$

3. En milieu neutre ou basique, la réaction de réduction correspond à la transformation du dioxygène en ions hydroxydes OH^- :

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-.$$

Dans le cas de la corrosion humide, les agents oxydants autres que le dioxygène dissous et les ions hydrogène peuvent inclure :

- Des cations métalliques tels que les ions cuivre, fer(III), etc.
- Des anions tels que l'ion chromate CrO_4^{2-} ou l'ion nitrate NO_3^-.
- Des gaz dissous tels que le dichlore Cl_2 ou le trioxyde de soufre SO_3.

Exemple : on considère la corrosion du fer en milieu acide ainsi qu'en milieu neutre ou basique.

1. Le fer subit une corrosion en milieu acide avec un dégagement de dihydrogène, selon les équations suivantes :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-.$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Et la réaction globale de corrosion : $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$.

2. En milieu neutre ou basique, le fer subit une corrosion qui entraîne la formation d'hydroxyde de fer(III) : $Fe(OH)_3$, suivi par la formation d'oxyde de fer(III) : Fe_2O_3, correspondant à la formule simplifiée de la rouille. Les équations de ces réactions s'écrivent ainsi :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-.$$

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-.$$

La réaction globale : $Fe + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$.

Puis : $2\ Fe(OH)_2 + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2\ Fe(OH)_3$.

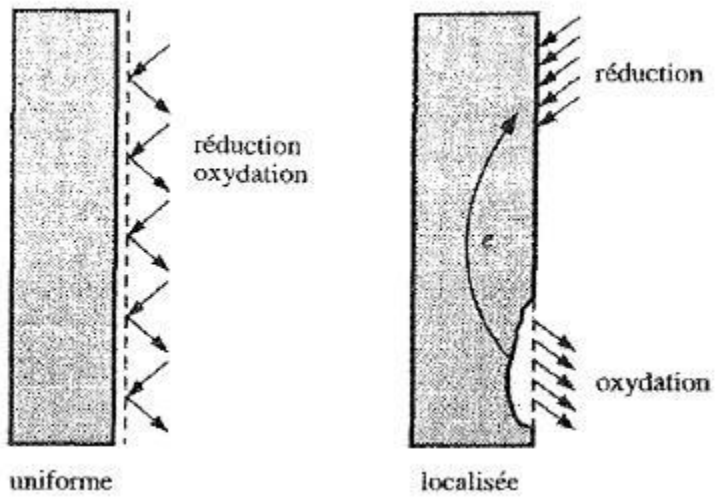
Puis :

$$2\ Fe(OH)_3 \rightarrow 3H_2O + Fe_2O_3.$$

La rouille est en fait un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes de fer(III) et de fer(II), dont la composition varie en fonction du milieu corrosif.

<u>Différentes sortes (modes) de corrosion :</u>

Il existe deux types de corrosion : la corrosion uniforme (ou généralisée), où le métal est attaqué de manière homogène sur l'ensemble de la surface (un phénomène assez rare), et la corrosion localisée (ou différentielle), causée par un gradient de composition, de concentration, ou d'autres facteurs. Cette dernière peut se manifester sous différentes formes, telles que la piqûration ou la corrosion en crevasses. Ainsi, on parle de corrosion localisée lorsque la réaction de corrosion se produit spécifiquement dans une zone anodique du matériau.



II.2. La pile électrochimique de corrosion : différentes sortes de corrosion

La corrosion d'un métal dans un environnement corrosif suit un processus comparable à celui d'une pile galvanique, constituée de deux électrodes plongées dans une solution électrolytique. Lorsque ces électrodes sont en court-circuit, une réaction électrochimique se produit au sein de cette pile.

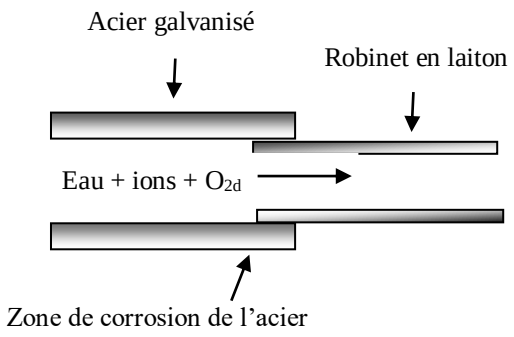
Dans ce cours, nous allons étudier plus en détail la pile galvanique ainsi que la pile à aération différentielle.

II.2.1. Corrosion galvanique :

Une pile de corrosion galvanique se compose de deux matériaux métalliques ayant des potentiels différents, placés dans un milieu corrosif donné.

Pour mieux comprendre, prenons l'exemple de deux métaux distincts, le zinc et le cuivre, plongés dans un électrolyte composé d'eau ionisée contenant du dioxygène dissous (O_2).

Le système pourrait consister en une tuyauterie en acier galvanisé (représentant le zinc) en contact avec une robinetterie en laiton (représentant le cuivre). Ce dispositif est illustré dans la figure suivante :



Lorsque les deux métaux sont en contact, la pile se présente de la manière suivante :

Le zinc, jouant le rôle d'anode, subit une oxydation et constitue le pôle négatif de la pile.

$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

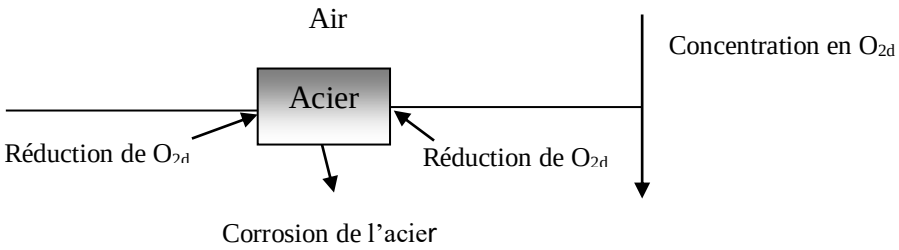
Le cuivre, en tant que cathode, représente le pôle positif de la pile, où les molécules de dioxygène dissous sont réduites.

$\frac{1}{2} O_{2d} + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$.

II.2.2. Corrosion par aération différentielle :

Dans certains cas, la distinction entre les zones anodiques et cathodiques à la surface du métal résulte d'un gradient de concentration en oxygène (pile de concentration). La zone la plus riche en oxygène devient le site de la réduction cathodique, tandis que la zone moins oxygénée est le lieu de l'oxydation anodique.

Exemple : Prenons l'exemple d'une pièce en acier partiellement immergée dans l'eau, dont la surface est en contact avec l'air. La corrosion se produit principalement dans la partie la plus profonde, là où la concentration en dioxygène dissous est la plus faible.



La partie inférieure de la pièce métallique agit ainsi comme l'anode et s'oxyde selon la réaction suivante :

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$.

À la surface de l'eau, riche en dioxygène dissous, l'acier devient la cathode où le O_2 dissous se réduit selon la réaction suivante :

$\frac{1}{2} O_{2d} + H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow 2OH^{-}$.

Lorsqu'une pile d'aération se forme, la corrosion du métal se produit dans la zone de l'électrolyte où la concentration en dioxygène dissous est déficitaire.

II.3. Aspect thermodynamique de la corrosion :

II.3.1. Diagramme de Pourbaix :

Un diagramme de Pourbaix (diagramme E-pH) peut être considéré comme une cartographie des différentes formes qu'un élément chimique peut adopter en fonction des conditions de potentiel et de pH.

On peut également dire que les diagrammes de Pourbaix illustrent, en fonction du pH, les potentiels thermodynamiques calculés à partir de la loi de Nernst. Pour un métal donné, le diagramme met en évidence les différentes espèces possibles en fonction du pH et du potentiel d'électrode, ainsi que leurs domaines de stabilité respectifs.

À partir de ce diagramme, il est possible de prévoir quelle sera la forme prédominante de l'élément étudié pour des valeurs spécifiques de potentiel et de pH.

Certaines règles bien définies sont indispensables à l'élaboration des diagrammes de Pourbaix.

1) Un diagramme de Pourbaix est établi pour un élément de la classification périodique.

2) le solvant est l'eau.

3) Pour simplifier, on suppose que les solutions sont idéales et que les gaz se comportent comme des gaz parfaits. Par conséquent, les activités sont systématiquement assimilées aux concentrations pour les espèces dissoutes, et aux pressions partielles pour les espèces gazeuses. L'activité des espèces solides est quant à elle fixée à 1.

4) Dans la zone de stabilité des espèces dissoutes, leur concentration est supérieure à un seuil arbitrairement fixé (généralement compris entre 1 et 10^{-6} mol/L). Si ce seuil est de 10^{-n} mol/L, on dit que le diagramme tracé est d'indice « -n ». Cet indice est généralement indiqué sur le diagramme.

5) Sur une frontière, la somme des concentrations des espèces solubles est fixée à 10^{-n} mol/L (dans les études de corrosion, les concentrations sont généralement fixées à 10^{-6} mol/L).

6) sur une frontière, la somme des pressions partielles des gaz sera considérée comme étant égale à 1 bar.

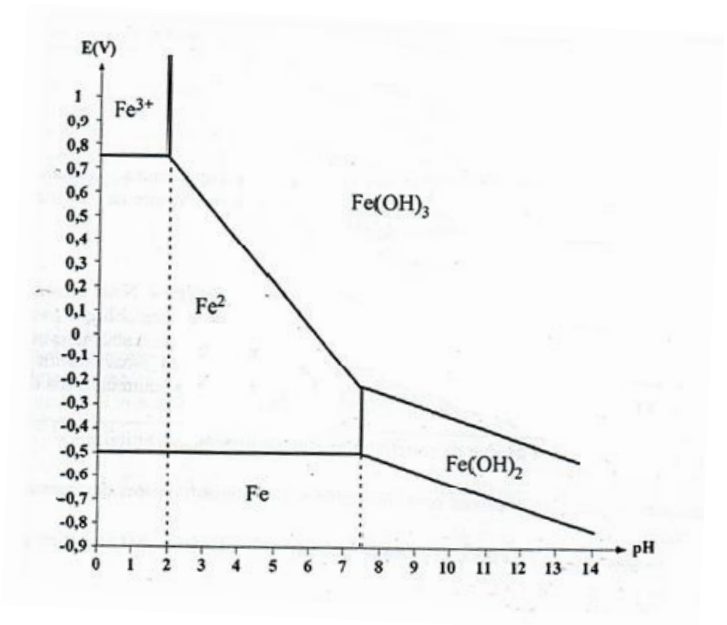
7) sur une frontière séparant deux domaines contenant des espèces dissoutes, les concentrations de ces espèces sont supposées identiques.

8) le diagramme est établi à température (25 °C) et pression totale constantes (1 bar ou 10^5Pa).

9) les potentiels redox font référence à l'électrode standard à hydrogène.

Exemple de tracer de diagramme de Pourbaix :

Prenons pour exemple de diagramme de Pourbaix de l'élément fer, dans lequel nous considérerons la présence possible des espèces suivantes : Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. L'indice de diagramme dans ce cas est -2.



Le diagramme de Pourbaix peut être expliqué à travers trois éléments clés : les axes du diagramme, les zones de stabilité des espèces, ainsi que les droites frontières.

Les axes du diagramme : Nous constatons que l'axe des ordonnées représente la variation du potentiel, tandis que l'axe des abscisses montre la variation du pH. Ainsi, les composés situés en haut du diagramme contiendront du fer à un état d'oxydation élevé, tandis que ceux situés en bas renfermeront du fer à un état d'oxydation plus faible.

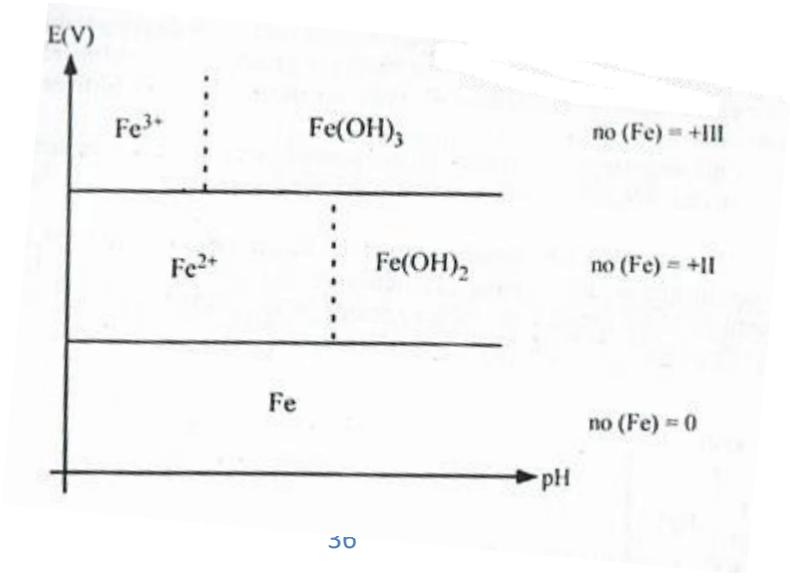
Le pH augmentant de la gauche vers la droite du diagramme, les composés présents en milieu basique se trouveront dans la partie droite du diagramme.

Il est important de noter que, dans un diagramme de Pourbaix, les frontières verticales représentent toujours soit un équilibre de précipitation, soit un équilibre acido-basique entre les deux espèces concernées.

Les zones de stabilités des espèces : Le diagramme est divisé en plusieurs zones appelées « domaines de stabilité ». Ces zones indiquent la forme majoritaire que prendra l'élément fer pour une valeur donnée de potentiel et de pH.

Les droites frontières : Les zones de stabilité sont délimitées par des droites appelées « frontières ». On observe que certaines de ces droites sont verticales, horizontales ou obliques (souvent avec des pentes différentes). Elles représentent la variation redox du couple étudié en fonction du pH sous forme mathématique.

Pour construire le diagramme de Pourbaix de l'élément fer, on commence par répartir les différentes espèces sur un diagramme préliminaire, en se basant sur les règles et recommandations précédemment établies.



La deuxième étape consiste à déterminer les valeurs de pH qui provoqueront la précipitation de certaines espèces. Il s'agit alors de calculer les pH de début de précipitation des deux espèces : $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.

$$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 \qquad Ks = 10^{-15}$$

$$Fe^{3+} + 3OH- \leftrightarrow Fe(OH)_3 \qquad Ks = 10^{-38}$$

$$K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_s}{[Fe^{2+}]}$$

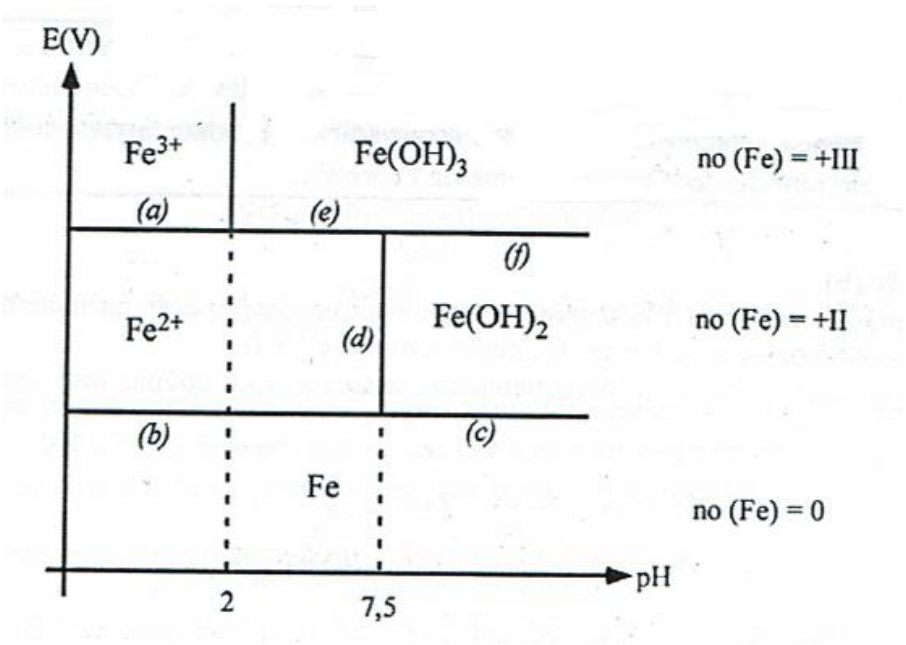
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Fe^{2+}]}}$$

$$pH = 14 + Log\sqrt{\frac{K_s}{[Fe^{2+}]}}$$

$$pH = 14 + og\sqrt{\frac{K_s}{[Fe^{2+}]}} = 7.5$$

Ainsi, au-delà d'un pH de 7,5, les ions Fe^{2+} commencent à précipiter sous forme d'hydroxyde de fer(II). Le même calcul peut être réalisé pour les ions Fe^{3+}, avec un pH de début de précipitation égal à 2.

Le diagramme préliminaire du fer présenté ci-dessus peut être complété en ajoutant les frontières correspondant aux deux équilibres de précipitation.



La suite de la construction du diagramme consiste à déterminer l'équation correspondant à chaque frontière (1), (2), (3), (4) et (5).

Frontière (1) : le couple (Fe^{2+}/Fe)

La demi-réaction ainsi que l'équation de Nernst associées à ce couple sont présentées ci-dessous :

$$Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe.$$

$$E(Fe^{2+}/Fe) = E^{0}(Fe^{2+}/Fe) + \frac{0.06}{2}\mathrm{Log}[Fe^{2+}]$$

En remplaçant $E^0(Fe^{2+}/Fe)$ par sa valeur -0.44V et $[Fe^{2+}] = C_{tr} = 10^{-2}$ mol/l, en trouve :

$$\mathbf{E(Fe^{2+}/Fe) = -0.50V}$$

On observe que la frontière (1) est une droite horizontale, car le pH n'influence pas l'équilibre redox considéré.

Frontière (2) : le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+})

La demi-réaction ainsi que l'équation de Nernst associées à ce couple sont présentées ci-dessous :

$$Fe^{3+} + e- \leftrightarrow Fe^{2+}.$$

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06Log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Il est essentiel de rappeler qu'une droite frontière délimite les domaines de deux espèces dissoutes, dont les concentrations sont supposées égales. Par conséquent, l'équation de la frontière (2) se simplifie :

$$\mathbf{E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V.}$$

On observe également que l'équation de la frontière (2) est une ligne horizontale

Frontière (3) : le couple ($Fe(OH)_2/Fe$)

La demi-réaction ainsi que l'équation de Nernst associées à ce couple sont présentées ci-dessous :

$$Fe(OH)_2 + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow Fe + 2H_2O.$$

$$E(Fe(OH)_2/Fe) = E^0(Fe(OH)_2/Fe) + \frac{0.06}{2}Log[H^+]^2$$

On constate que la valeur de E^0 de ce couple n'est pas connue, donc nous utiliserons l'équation de la frontière (1) pour la déterminer.

Au point particulier de pH = 7.5 nous avons : $E(Fe(OH)_2/Fe) = E(Fe^{2+}/Fe)$

$$E^0(Fe(OH)_2/Fe) + \frac{0.06}{2}Log[H^+]^2 = E^0(Fe^{2+}/Fe) + 0.06Log[Fe^{2+}]$$

Cela nous permet d'obtenir la valeur de $E^0(Fe(OH)_2/Fe) = -0.11V$

L'équation de la frontière (3) est donc :

$$\mathbf{E(Fe(OH)_2/Fe) = -0.11-0.06pH}$$

La frontière (4) : le couple ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$)

La demi-réaction ainsi que l'équation de Nernst associées à ce couple sont présentées ci-dessous :

$$Fe(OH)_3 + 1e- + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O.$$

$$E(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = E^0(F(OH)_3/Fe^{2+}) + 0.06Log\frac{[H^+]^2}{[Fe^{2+}]}$$

On applique le même raisonnement afin de déterminer le potentiel standard du couple considéré.

A pH = 2, on a $E(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = E(Fe(OH)_3/Fe^{2+})$ et on trouve que :

$E^0(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = 1.01$ V

En remplaçant la valeur du potentiel standard ainsi que la concentration de fer(II), on obtient l'équation de la frontière (5) comme suit :

$E(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = 1.13-0.18pH$

La frontière (5) : le couple $(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)$

La demi-réaction ainsi que l'équation de Nernst associées à ce couple sont présentées ci-dessous :

$$Fe(OH)_3 + 1e- + H+ \leftrightarrow Fe(OH)_2 + H_2O.$$

$$E(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2) = E^0(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2) + 0.06Log[H^+]$$

En appliquant les mêmes étapes de calcul que précédemment, l'équation de la frontière (5) est obtenue comme suit :

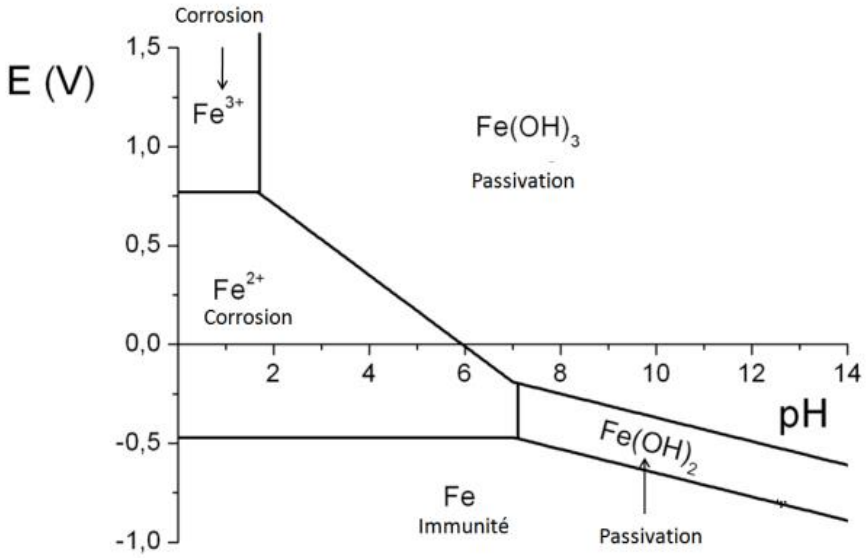
$E(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2) = 0.23-0.06$ pH.

Finalement, les cinq équations des différentes frontières sont utilisées pour tracer le diagramme de Pourbaix du fer.

Le diagramme E-pH fait apparaître trois domaines :

- **Immunité :** Un domaine où le métal est stable, c'est-à-dire qu'aucune réaction thermodynamiquement possible ne peut se produire.
- **Corrosion :** Les domaines de corrosion sont ceux dans lesquels la concentration des espèces dissoutes dépasse 10^{-6} mol/L.

- **Passivation :** Le métal est susceptible de se passiver lorsque le produit de corrosion est un solide insoluble, tel qu'un oxyde ou un hydroxyde, capable de former une couche protectrice. On parle alors de passivation thermodynamique.



II.3.2. Stabilité des espèces vis – vis d'une solution aqueuse :

Nous allons utiliser le diagramme de Pourbaix pour examiner la stabilité thermodynamique de certaines espèces par rapport à l'eau.

Il est donc nécessaire d'élaborer le diagramme E-pH de l'eau afin de définir le domaine de stabilité de celle-ci.

Prenons en compte les deux couples redox de l'eau :

(O_2/H_2O) : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$.

(H^+/H_2) : $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$

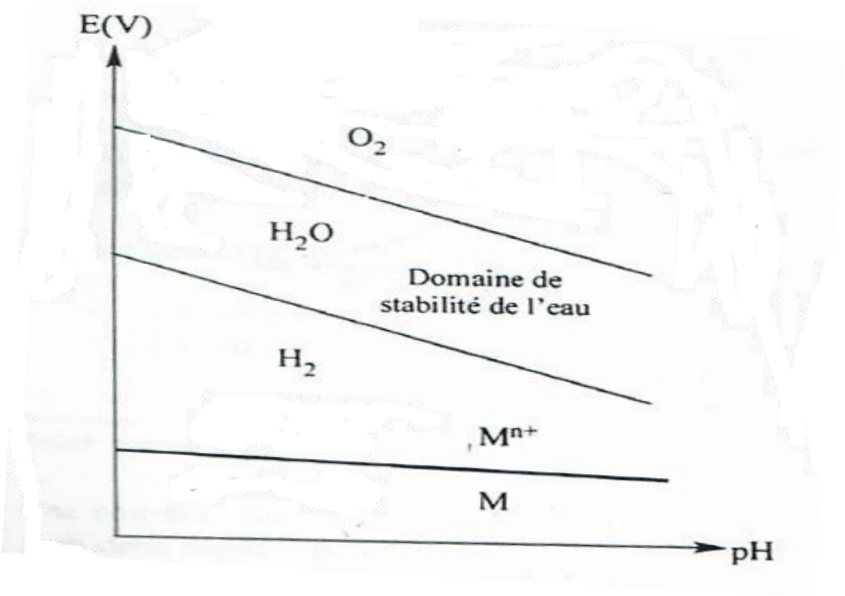
L'équation de Nernst de premier couple : $E(O_2/H_2O) = E^0(_{O2}/H_2O) + 0.06/4Log[H^+]^4$

Donc ; **$E(O_2/H_2O) = 1.23-0.06$ pH.**

L'équation de Nernst de deuxième couple : $E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) + 0.06/2Log[H^+]^2$

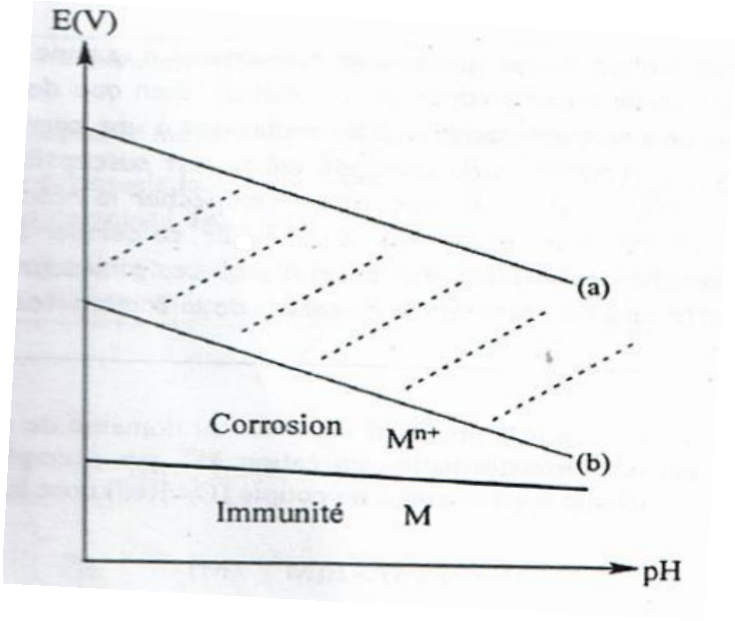
Donc, **$E(H^+/H_2) = - 0.06$ pH.**

On observe que les deux équations sont des droites décroissantes avec une pente de -0,06. Le domaine de stabilité de l'eau apparaît en superposant ces deux droites sur un même diagramme. La figure suivante illustre le diagramme E-pH de l'eau.

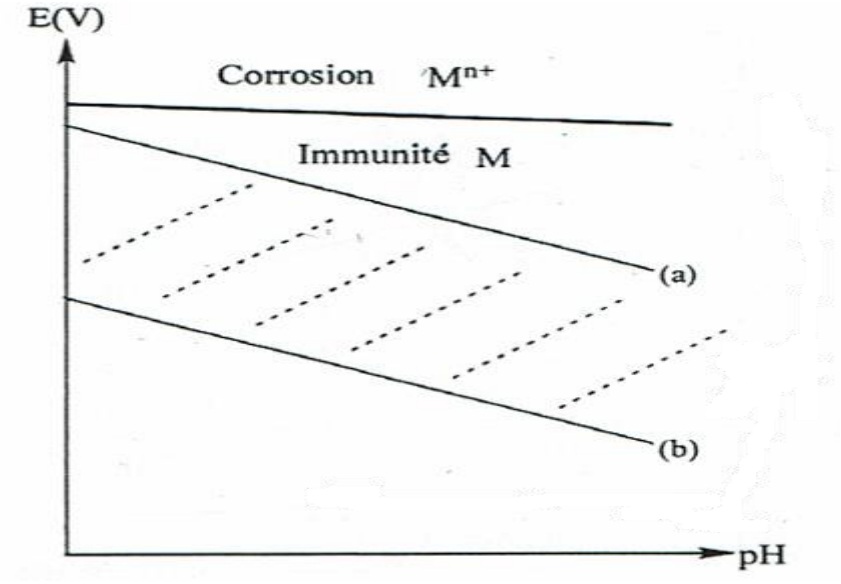


Pour étudier la stabilité des espèces par rapport à l'eau, il est important de comprendre la position du domaine d'immunité d'un métal par rapport au domaine de stabilité de l'eau. On distingue quatre types de diagrammes de corrosion :

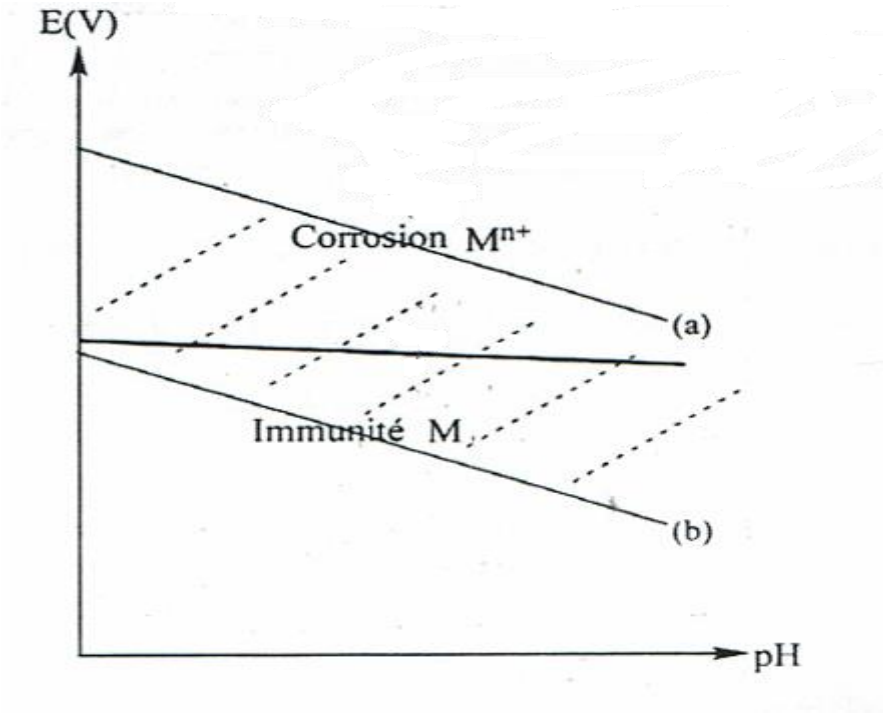
1. Le domaine d'immunité de l'élément considéré se trouve en dessous du domaine de stabilité de l'eau. Cela signifie que le métal peut être oxydé par l'eau ou par le dioxygène. Ces métaux sont donc fortement corrodables (par exemple, le sodium ou le zinc).



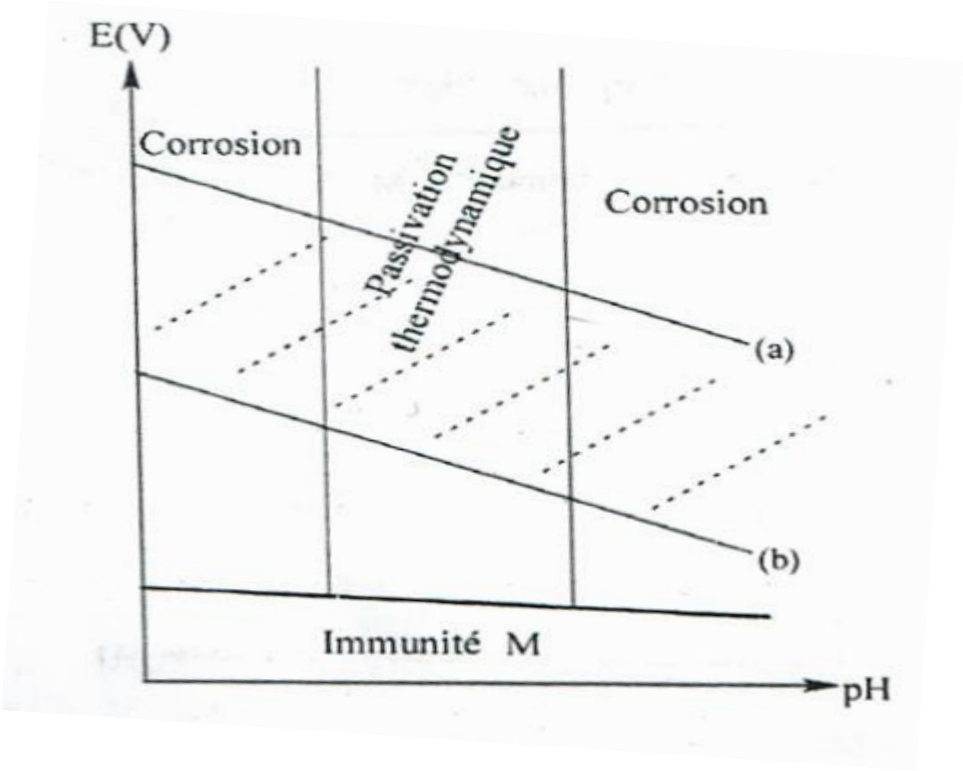
2. Le domaine d'immunité de l'élément considéré couvre complètement la zone de stabilité de l'eau. Ni l'eau ni le dioxygène ne peuvent oxyder ce métal. Ces métaux sont dits « nobles » (comme l'or).



3. Le domaine d'immunité de l'élément considéré recouvre partiellement la zone de stabilité de l'eau et inclut la frontière du couple H2O/H2H_2O/H_2H2O/H2. Ces métaux ne peuvent pas être oxydés par l'eau, mais ils peuvent l'être par le dioxygène (par exemple, l'argent et le cuivre).



4. Le domaine d'immunité de l'élément se situe en dessous du domaine de stabilité de l'eau, et le diagramme de cet élément présente une zone de passivation commune avec la stabilité de l'eau, comme dans le cas de l'aluminium.

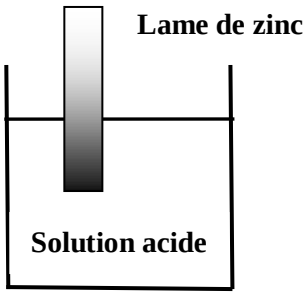


Dans ce cas, d'un point de vue thermodynamique, l'eau ou le dioxygène peuvent oxyder l'aluminium. Selon la valeur du pH de la solution, cela entraînera soit la corrosion du métal (avec formation d'ions Al^{3+} ou AlO_2^-), soit la formation d'alumine (un oxyde protecteur).

II.4. Cinétique électrochimique de la corrosion.

La cinétique d'une réaction électrochimique, étudiée dans le chapitre I, s'applique également à la corrosion (voir chapitre I, les équations de Butler-Volmer et de Tafel).

Pour s'initier à l'étude cinétique des phénomènes de corrosion, considérons une lame de zinc immergée dans une solution acidifiée. Aucun potentiel n'est appliqué, et le système est « à l'abandon ».

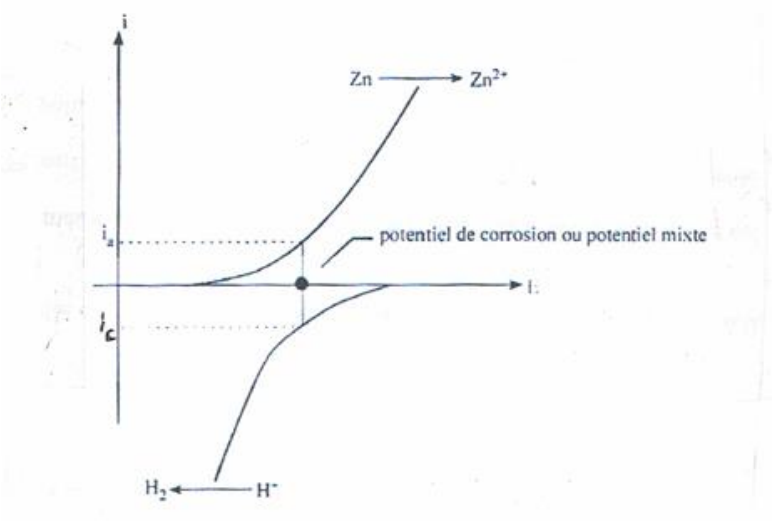


Dans cette configuration, deux réactions redox peuvent se produire à l'interface métal/solution: la réduction des protons et l'oxydation du zinc.

$2H^+ + 2\ e^- \leftrightarrow H_2$

$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

Pour le système décrit ci-dessus, la connaissance du potentiel d'équilibre thermodynamique permet de tracer les courbes de polarisation associées à ce système.



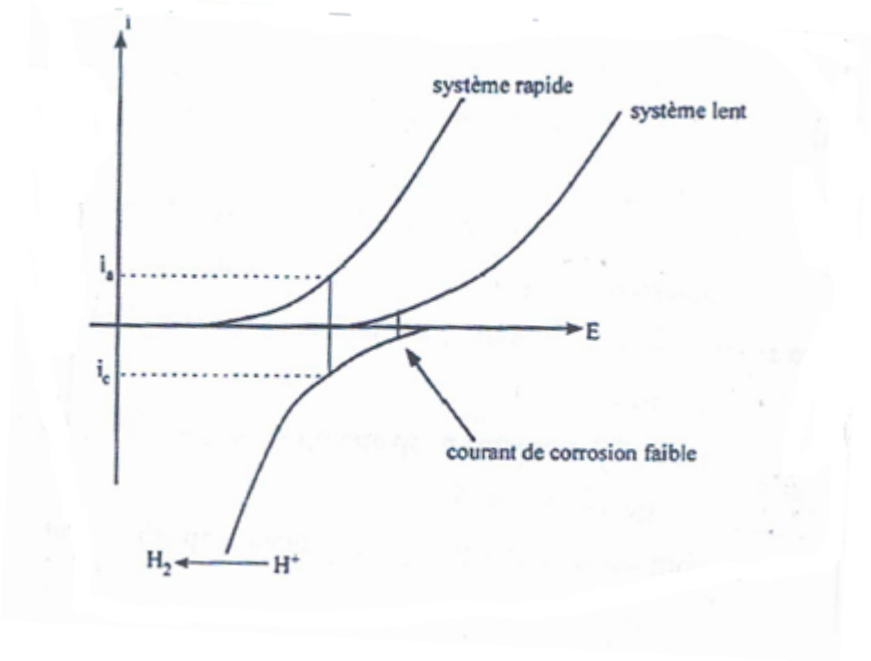
Deux réactions redox peuvent donc se produire simultanément à la surface du métal. Le potentiel de corrosion (également appelé potentiel mixte ou potentiel à l'abandon) correspond au point où les courants anodiques et cathodiques sont égaux :

$$i_{orrosion} = i_a = |i_c|$$

Il est évident que plus la valeur du courant de corrosion est élevée, plus la cinétique du phénomène de corrosion sera rapide, entraînant une dégradation plus importante du métal.

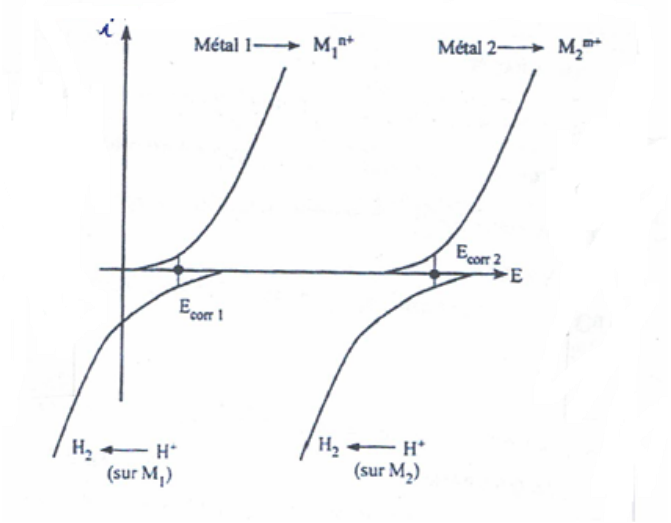
Dans le cas d'un système à cinétique lente, nous avons observé que la courbe i=f(E) est relativement aplatie. Cela signifie qu'il est nécessaire de s'éloigner considérablement du potentiel d'équilibre pour que la réaction commence à se manifester de manière significative.

En se basant sur un diagramme théorique, il est facile de constater que la cinétique de corrosion d'un tel système sera relativement faible.



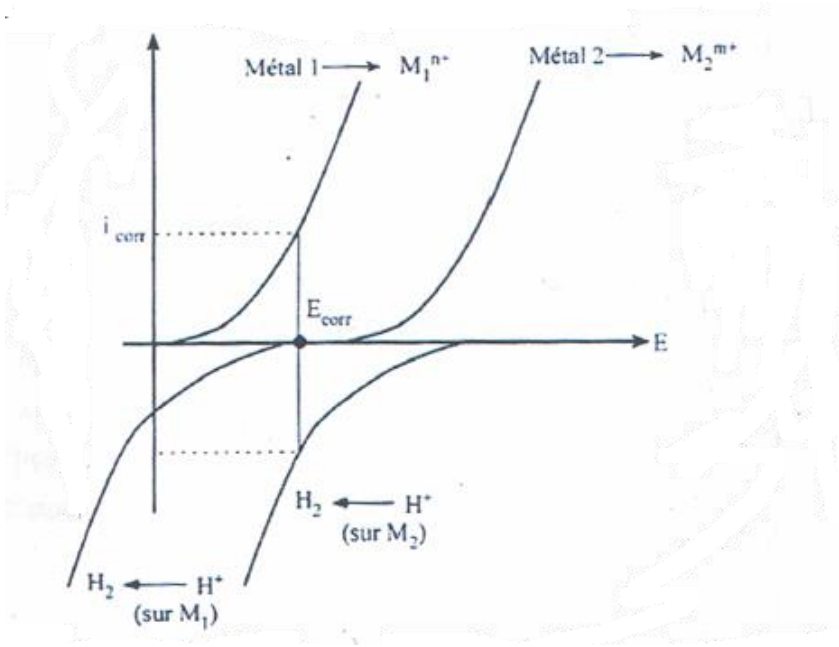
Considérons maintenant l'association de deux métaux placés dans un milieu corrosif :

Pris séparément, chaque métal exposé à ce milieu sera corrodé, tandis que le solvant se réduira à leur surface.



Il est important de souligner que la réaction des protons à la surface de chaque métal ne se produira pas au même potentiel thermodynamique, en raison des phénomènes de surtension.

Lorsque les deux métaux sont mis en contact, un nouveau potentiel de corrosion apparaît, résultant de leur interaction électrochimique.



Dans ce cas, la réduction du solvant se produira à la surface du métal 2, tandis que seul le métal 1 subira la corrosion. Cette approche est utilisée dans une méthode de protection contre la corrosion appelée « anode sacrificielle ».

II.5. Méthodes de protection contre la corrosion :

Compte tenu des conséquences économiques et sécuritaires de la corrosion, plusieurs méthodes ont été développées pour en atténuer les effets.

II.5.1. La protection cathodique ou l'anode sacrificielle :

La protection cathodique est une méthode efficace utilisée pour prévenir la corrosion des métaux immergés ou enterrés, tels que les pipelines, les réservoirs ou les structures maritimes. Ce procédé repose sur l'idée de transformer la structure métallique à protéger en une cathode, en la connectant à une anode plus réactive. Cette anode, appelée « anode sacrificielle », se corrode à la place du métal protégé.

L'anode est souvent constituée d'un métal plus électropositif, comme le zinc, le magnésium ou l'aluminium.

Une autre méthode de protection cathodique implique l'utilisation d'une source de courant externe pour imposer un potentiel négatif sur le métal à protéger, neutralisant ainsi la tendance naturelle de la structure à s'oxyder. Ce système est appelé « protection cathodique par courant imposé ». Dans les deux cas, la corrosion du métal protégé est considérablement réduite, voire

éliminée, prolongeant ainsi la durée de vie des infrastructures métalliques dans des environnements corrosifs.

III.5.2. Les revêtements :

Les revêtements protecteurs constituent une méthode courante et efficace pour protéger les métaux contre la corrosion.

Ils agissent comme une barrière physique entre le métal et son environnement, empêchant ainsi les agents corrosifs, tels que l'humidité, l'oxygène et les produits chimiques agressifs, d'entrer en contact avec la surface métallique.

Ces revêtements peuvent être de différents types, notamment les peintures, les vernis, les revêtements polymères, les couches d'oxyde ou encore les revêtements métalliques, tels que le zinc (galvanisation) ou le chrome (chromage).

Certains revêtements, en plus de leur rôle de barrière, peuvent offrir une protection supplémentaire par passivation, en formant une couche d'oxyde stable qui réduit la réactivité du métal.

II.5.3. L’anodisation :

L'anodisation est un procédé électrochimique utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion et l'esthétique de certains métaux, notamment l'aluminium.

Ce processus consiste à former une couche d'oxyde protectrice sur la surface du métal en le soumettant à une électrolyse. L'aluminium, par exemple, est plongé dans un bain électrolytique et soumis à un courant électrique qui provoque l'oxydation contrôlée de sa surface. La couche d'oxyde formée est beaucoup plus épaisse et résistante que celle qui se forme naturellement, offrant une meilleure protection contre la corrosion, l'usure et les agressions chimiques.

En plus de ses propriétés protectrices, l'anodisation permet également de teinter la surface métallique, car la couche d'oxyde peut être poreuse et retenir des colorants. Ce procédé est souvent utilisé dans des applications industrielles et architecturales, ainsi que dans les produits de consommation, pour combiner durabilité et esthétique. L'anodisation, tout en améliorant la

longévité des métaux, conserve également l'apparence naturelle de l'aluminium ou des autres métaux anodisés.

II.5.4. Les inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques ajoutées à un milieu corrosif, telles que l'eau, les acides ou l'air humide, afin de réduire ou d'empêcher la corrosion des métaux.

Ils agissent en formant une fine couche protectrice à la surface du métal ou en modifiant les propriétés du milieu environnant pour ralentir les réactions corrosives.

Les inhibiteurs peuvent être classés en plusieurs catégories selon leur mécanisme d'action. Les inhibiteurs anodiques agissent en bloquant les réactions d'oxydation à l'anode, tandis que les inhibiteurs cathodiques ralentissent les réactions de réduction à la cathode.

D'autres inhibiteurs, dits mixtes, affectent à la fois les réactions anodiques et cathodiques. Certains inhibiteurs fonctionnent en neutralisant les acides ou en diminuant la solubilité des gaz corrosifs comme l'oxygène. Utilisés dans une variété d'industries, notamment dans les systèmes de refroidissement, les pipelines et les raffineries, les inhibiteurs de corrosion permettent de protéger les structures métalliques, prolongeant leur durée de vie et réduisant les coûts liés à la maintenance et au remplacement. Leur choix dépend de l'environnement spécifique et du métal à protéger.

Chapitre III : La polarographie

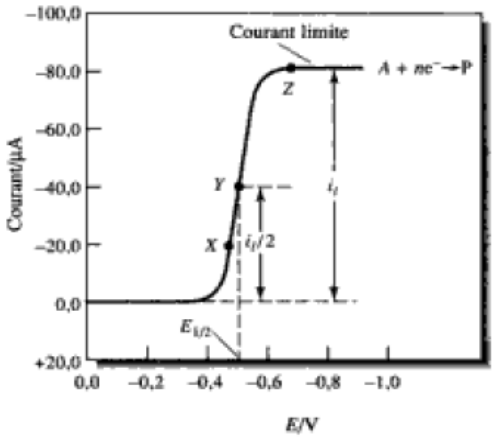
III.1. Rappels sur les méthodes voltampérométriques :

Les méthodes voltampérométriques constituent une catégorie de techniques électroanalytiques reposant sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué, dans des conditions favorisant la polarisation de l'électrode de travail. En effectuant un balayage sur une plage de potentiel où l'on anticipe la réduction ou l'oxydation de l'analyte (ou des analytes), le courant généré est enregistré simultanément en fonction du temps et, par conséquent, également en fonction du potentiel. Cela permet d'obtenir une courbe représentant le courant en fonction du potentiel, I = f(E), appelée voltampérogramme. Cette courbe fournit des informations cruciales sur l'analyte, telles que son identification et sa concentration.

Dans ces méthodes, la consommation de l'analyte minime, ce qui n'entraîne pas de modification significative des concentrations des analytes dans le volume de la solution.

Pour favoriser la polarisation de concentration, les électrodes utilisées dans les méthodes voltampérométriques sont des microélectrodes, dont la surface peut être de quelques millimètres carrés, voire parfois de l'ordre du micromètre carré. Les microélectrodes les plus couramment employées sont en carbone vitreux, en platine, en or ou en mercure.

La voltampérométrie à balayage linéaire est la méthode voltampérométrique la plus ancienne et la plus simple. Elle consiste à appliquer un balayage de potentiel linéaire, soit croissant, soit décroissant, tout en enregistrant la courbe I = f(E). La figure ci-dessous illustre l'allure typique de la courbe I = f(E) obtenue avec cette méthode :



Cette courbe sigmoïdale en forme de S, appelée vague voltampérométrique, présente un plateau dont le courant constant, connu sous le nom de courant limite (i_l) parce qu'il limité par la vitesse de transport de matière (diffusion), correspond à la partie supérieure de la vague.

Le potentiel $E_{1/2}$, appelé potentiel de demi-vague, représente la valeur du potentiel à laquelle le courant atteint la moitié de sa valeur limite. Ce potentiel est souvent utilisé pour identifier les différents constituants d'une solution.

Dans les méthodes voltampérométriques, le courant limite est directement proportionnel à la concentration du réactif, et son expression générale se présente sous la forme suivante :

$$i_l = k.C$$

Où : C représente la concentration de l'analyte, et k est une constante regroupe les paramètres spécifiques à chaque méthode.

Il existe deux types de voltampérométrie à balayage linéaire : la voltampérométrie hydrodynamique, où la solution est agitée, et la polarographie, où la solution est maintenue au repos.

Dans la voltampérométrie hydrodynamique, l'agitation de la solution peut être réalisée de deux manières : soit par agitation mécanique simple, où la solution est vigoureusement remuée en contact avec une microélectrode immobile, soit à l'aide d'un moteur externe qui permet de faire tourner la microélectrode elle-même (électrode tournante). Une autre méthode consiste à faire circuler la solution contenant l'analyte à travers un tube dans lequel la microélectrode est insérée, comme dans le cas d'un détecteur de colonne en chromatographie liquide.

L'expression du courant limite pour cette méthode s'écrit comme suit :

$$\left|i_l\right| = \frac{nFAD_A}{\delta}.C_A$$

Où : n représente le nombre de mole d'électron, F est la constante le Faraday, A désigné la surface de l'électrode, D_A est le coefficient de diffusion de l'espèce A (en cm^2/s), δ correspond à l'épaisseur de la couche limite et C_A est la concentration de l'espèce A.

La relation entre le courant et le potentiel pour les réactions réversibles dans cette méthode s'exprime comme suit :

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n}\log\frac{i}{i_l - i}$$

III. 2. Les méthodes polarographiques :

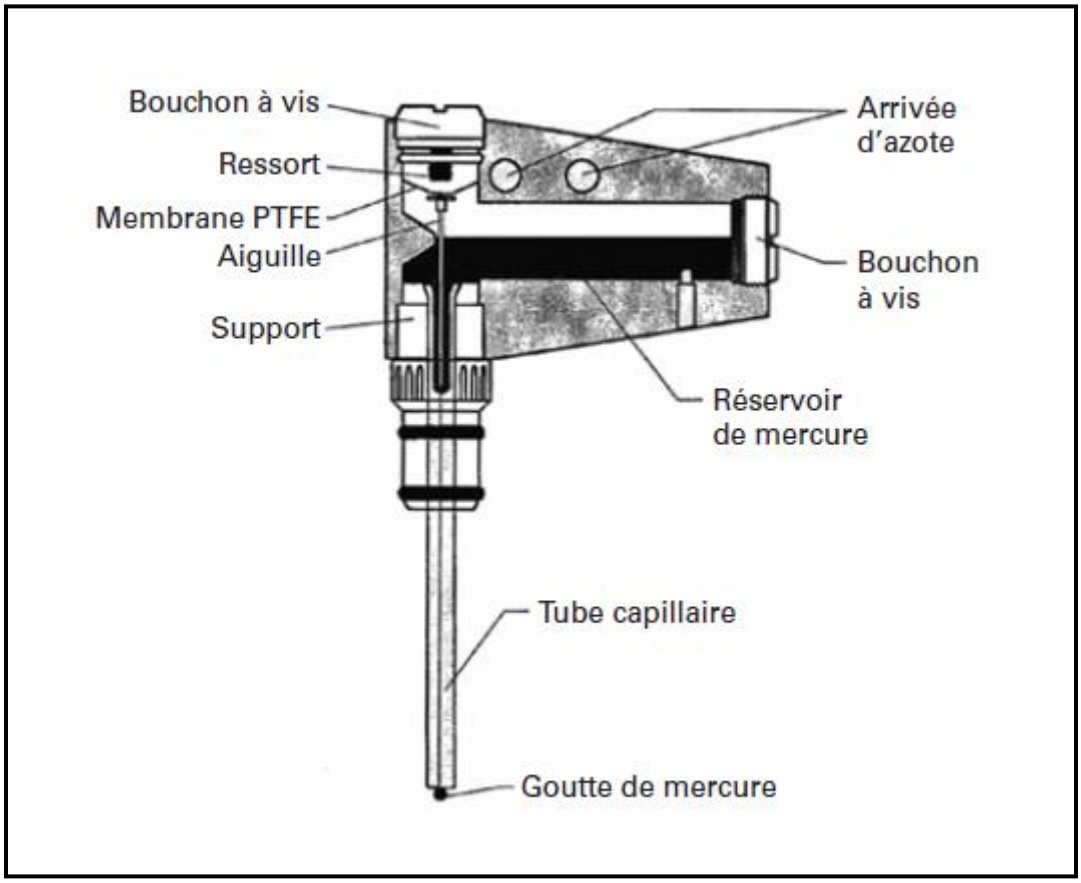
La polarographie est un type spécifique de voltampérométrie et constitue la méthode la plus ancienne de ce domaine, servant de base à toutes les techniques voltampérométriques. Elle a été développée en 1922 par le chimiste tchèque Jaroslav Heyrovsky, qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1959 pour sa découverte et le développement des méthodes d'analyse polarographiques.

La polarographie se distingue des autres méthodes voltampérométriques par l'utilisation d'une microélectrode à goutte de mercure ou d'une électrode à film de mercure comme électrode de travail, en raison de ses caractéristiques spécifiques. De plus, dans cette

méthode, le milieu n'est pas agité. Dans ce cas, le courant limite est uniquement contrôlé par la diffusion, l'ajout d'un électrolyte support néglige le courant de migration.

L'appareil utilisé comprend un tube en position verticale qui permet le transfert du mercure entre un réservoir et son extrémité. Ainsi, l'électrode de travail est constituée d'une petite goutte de mercure qui se forme et grossit jusqu'à ce qu'elle tombe, après 4 à 5 secondes, sous l'effet d'un léger choc provoqué par un dispositif appelé "marteau". Une nouvelle goutte, identique à la précédente, vient alors la remplacer.

La figure suivante illustre une électrode à goutte de mercure multimode (modèle MME de Metrohm) :



L'électrode à goutte de mercure offre plusieurs avantages :

* le mercure est le seul métal liquide à température ambiante.

* Le mercure offre une large fenêtre électrochimique par rapport au dégagement d'hydrogène, avec une zone électroactive s'étendant de 0,4 V/ECS du côté anodique à une plage comprise entre -1,8 et -2,3 V/ECS du côté cathodique.

* Il fournit une surface d'électrode renouvelable de manière reproductible à chaque chute de goutte de mercure.

* Le mercure forme des amalgames avec tous les métaux, ce qui permet de maintenir la surface de la goutte propre et non contaminée. La réaction entre le mercure et le métal s'exprime ainsi :

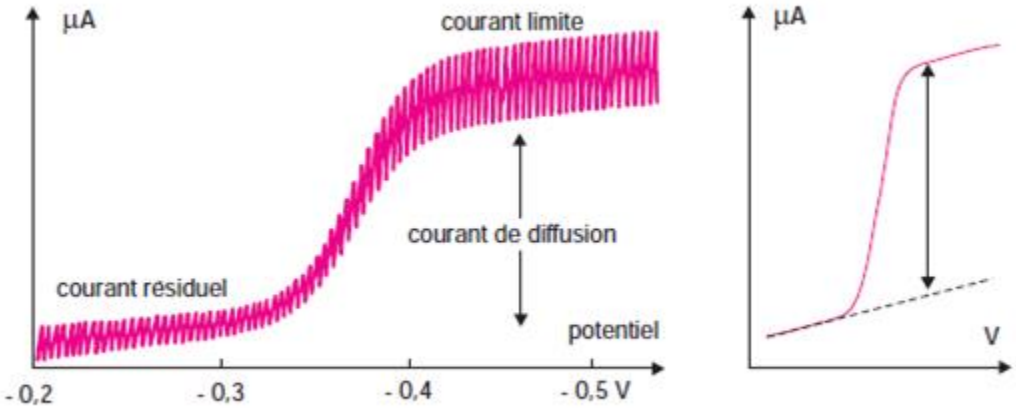
$$M^{+2} + Hg + 2e^{-} \rightarrow MHg$$

Le principal inconvénient de la goutte de mercure réside dans sa forte toxicité. De plus, le mercure doit être extrêmement pur (hexadistillé) et conservé sous atmosphère d'azote.

Il existe deux types de polarographie, en fonction du signal appliqué : la polarographie classique et la polarographie impulsionnelle.

III. 2.1. La polarographie classique :

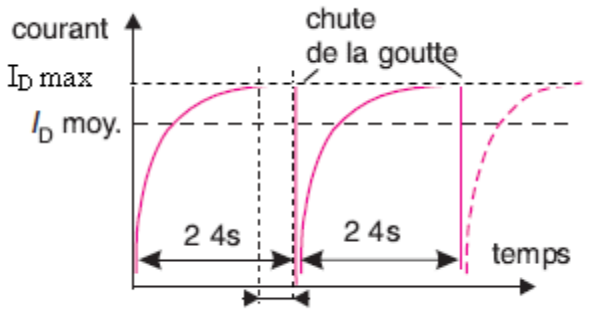
Dans ce type de polarographie, un potentiel à balayage linéaire est appliqué et le courant est mesuré tout au long de la durée de vie de la goutte de mercure, permettant de tracer la courbe I-E, appelée polarogramme. Le polarogramme permet de déterminer les paramètres caractéristiques de la méthode : le courant limite, qui permet de calculer la concentration de l'espèce, et le potentiel de demi-vague, qui est propre à chaque analyte et aide à identifier la nature de l'espèce analysée. La forme typique d'un polarogramme est illustrée dans la figure suivante :



Le courant limite de diffusion correspond au courant de plateau observé sur un polarogramme. Il est défini comme la différence entre le courant limite et le courant résiduel. En l'absence d'agitation, le courant limite en polarographie est uniquement contrôlé par la diffusion. Le courant résiduel provient du contact entre l'interface goutte/électrolyte support et de la réaction de certaines impuretés présentes dans la solution. Il est important de noter qu'il est nécessaire d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution en la purgeant à l'azote.

Les oscillations de la courbe peuvent être attribuées aux fluctuations périodiques du courant, causées par le renouvellement des gouttes de mercure. Le courant chute à zéro lorsque la goutte de mercure tombe dans la solution, puis augmente progressivement à mesure que la nouvelle goutte se forme. Pour l'analyse, on peut utiliser soit le courant maximal mesuré à la fin de la durée de vie de la goutte, soit le courant moyen, obtenu en atténuant les oscillations.

L'enregistrement d'un polarogramme requiert au moins une centaine de gouttes. La figure suivante illustre la diminution du courant à chaque chute de goutte de mercure :



Le courant limite moyen de diffusion, id, dépend de plusieurs facteurs, tels que la durée de vie de la goutte de mercure, le débit de mercure dans le capillaire, le coefficient de diffusion de l'analyte, et le nombre d'électrons échangés. Ces paramètres sont tous regroupés dans l'équation d'Ilković suivante :

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

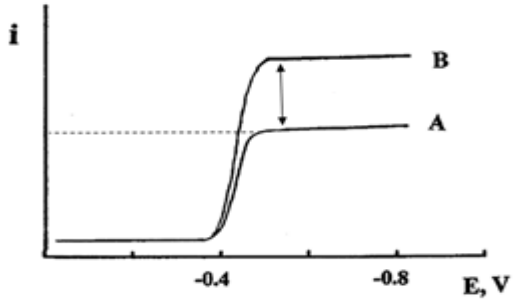
i_d est le courant limite moyen de diffusion, il est exprimé en mA avec les unités suivantes : D, coefficient de diffusion de l'ion (cm^2/s), m, débit massique en mercure (mg/s), t, durée de vie de la goutte (s), *C*, concentration ($mmol/cm^3$). n, nombre d'électrons échangé (i_d. sera en ampères (A) avec D en m^2/s, m en kg/s, t en secondes et *C* en mol/m^3). Le coefficient 607 est établi pour 25 ◦C.

L'équation d'Ilković permet également de calculer le courant de diffusion maximum en remplaçant le facteur 607 par 706 :

$$i_{d\,max} = 706.n.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.C$$

Cette équation, de type id=k*C, peut être utilisée pour tracer une courbe d'étalonnage afin de déterminer la concentration de l'analyte, de manière similaire à la spectroscopie UV-Visible.

Il est également possible d'utiliser deux échantillons (un étalon et l'analyte) pour tracer deux polarogramme distincts. Ensuite, en prenant le rapport entre $i_1=k.C_1$ et $i_2=k.C_2$, on peut éliminer la constante k et déterminer ainsi la concentration inconnue. Voici un exemple illustrant cette méthode :



* Pour un système réversible, la relation entre le potentiel et le courant de diffusion peut être décrite par l'équation de **Heyrovsky-Ilković.**

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$$

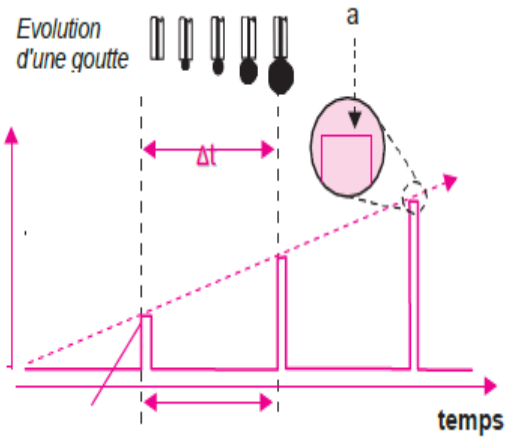
III.2.2. Les méthodes polarographiques impulsionnelles :

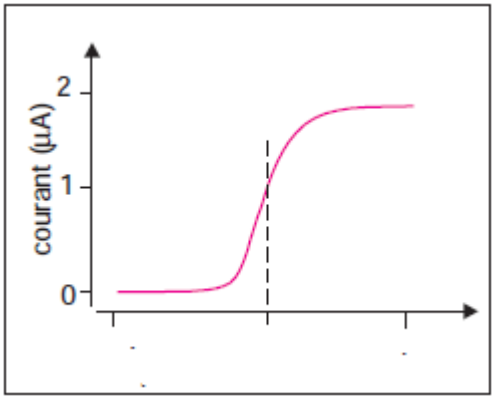
Pour améliorer la sensibilité et différencier des analytes dont les potentiels de demi-vague ne varient que de quelques dizaines de mV, la goutte de mercure est soumise à des impulsions plutôt qu'à une tension croissante de manière monotone. Les deux principales techniques utilisées sont : La polarographie impulsionnelle normale (PIN) et La polarographie impulsionnelle différentielle (PID) :

III. 2.2.1. La polarographie impulsionnelle normale (PIN) :

Pour éliminer l'aspect dentelé du polarogramme classique, la rampe de balayage est remplacée par une série d'impulsions brèves de potentiel (entre 50 et 100 ms), dont les valeurs augmentent progressivement, tout en débutant à une tension de base qui n'induit

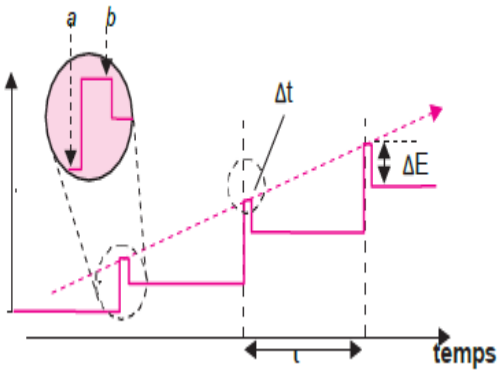
pas de réaction redox sur l'analyte (voir la figure ci-dessous). Ces impulsions sont synchronisées avec le renouvellement des gouttes de mercure, à un intervalle de 2 à 4 secondes. Une seule mesure de l'intensité est effectuée juste avant la chute de chaque goutte, moment où le courant faradique de diffusion est stabilisé et où le courant capacitif devient négligeable.

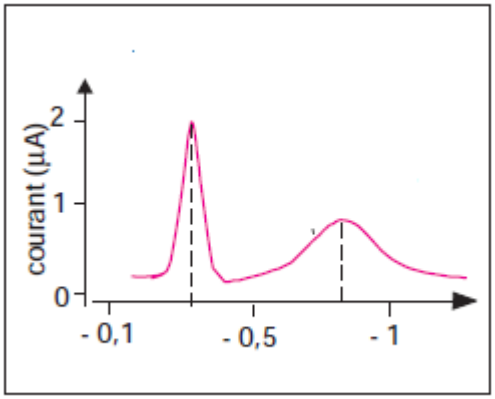




III.2.2.2. La polarographie impulsionnelle différentielle (PID) :

À chaque goutte successive de mercure, une impulsion de même amplitude (50 mV) est appliquée à l'électrode de travail, en partant d'une tension de base plus élevée. Pour chaque goutte, deux mesures d'intensité sont réalisées : la première juste avant l'impulsion et la seconde juste avant que la goutte ne tombe (voir figure ci-dessous). Le graphique représentant la différence des intensités en fonction de la tension prend la forme d'un pic, dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'analyte.





Dans ce cas, la position du pic dépend de la nature de l'analyte, tandis que sa hauteur est proportionnelle à la concentration.

III.3. Les applications de la polarographie :

La polarographie est une technique polyvalente avec des applications dans divers domaines, tels que la surveillance environnementale, l'analyse pharmaceutique, la sécurité alimentaire et la science des matériaux. Sa capacité à détecter des traces de métaux et de composés organiques en fait un outil particulièrement précieux en chimie analytique.

III.3.1. Surveillance environnementale :

La polarographie est couramment utilisée pour détecter et quantifier les métaux traces dans des échantillons d'eau, de sol et d'air. Des métaux lourds comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg) sont toxiques même à faibles concentrations et présentent des risques importants pour l'environnement et la santé. Les méthodes polarographiques, en particulier la polarographie à impulsions différentielles, sont suffisamment sensibles pour détecter ces métaux à des niveaux de l'ordre du milliardième (ppb).

III.3.2. Analyse pharmaceutique :

Dans l'industrie pharmaceutique, la polarographie est utilisée pour déterminer la concentration des principes actifs et des impuretés dans les médicaments. Grâce à sa grande sensibilité et spécificité, cette technique permet une quantification précise des composés, même dans des formulations complexes. De plus, la polarographie peut servir à étudier les propriétés redox des molécules de médicaments, ce qui est essentiel pour comprendre leur stabilité et réactivité.

III.3.3. Sécurité alimentaire et contrôle de qualité :

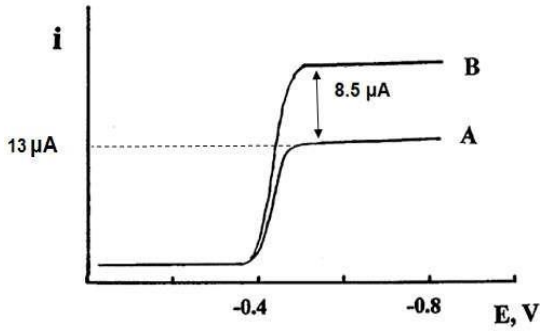
Le contrôle de la sécurité alimentaire constitue une autre application importante de la polarographie. Dans ce cadre, la polarographie est utilisée pour détecter des contaminants tels que les métaux lourds, les pesticides et d'autres composés nocifs pouvant se trouver dans les produits alimentaires. Par exemple, des traces de plomb ou de mercure dans les poissons ou les fruits peuvent être identifiées grâce à des techniques polarographiques.

III.3.4. Science des matériaux :

Dans le domaine de la science des matériaux, la polarographie est utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques des matériaux, notamment lors du développement de nouveaux métaux et alliages. Les chercheurs utilisent les techniques polarographiques pour mesurer le comportement redox des métaux, analyser les taux de corrosion et examiner le comportement électrochimique de divers matériaux dans différentes conditions environnementales.

<u>Exercice d’application :</u>

Le polarogramme (A) a été enregistré pour un échantillon de 10 ml contenant du plomb. Après l'ajout de 100 µl d'une solution standard de plomb à 0,1 M à cet échantillon de 10 ml, le courant limite augmente (comme observé en B).



Déterminer la concentration initiale de plomb dans l'échantillon.

Correction :

On a : i= K.C

Pour les deux essais on a :

i_1= K.C_1 et i_2= K.C_2

La constante k peut être éliminée en prenant le rapport des deux expressions du courant.

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{KC_1}{KC_2}$$

Donc on a :

$$C_1 = \frac{i_1 C_2}{i_2}$$

Avec : C_1 la concentration originale de plomb dans la solution

C_2 : la concentration ajouter après dilution / C_2 = 0.1*100*10^{-3}/10 = 0.001mol/l

C_1 = 13*0.001/8.5 donc **C_1 = 0.0015mol/l**

Chapitre IV :

La voltammétrie cyclique.

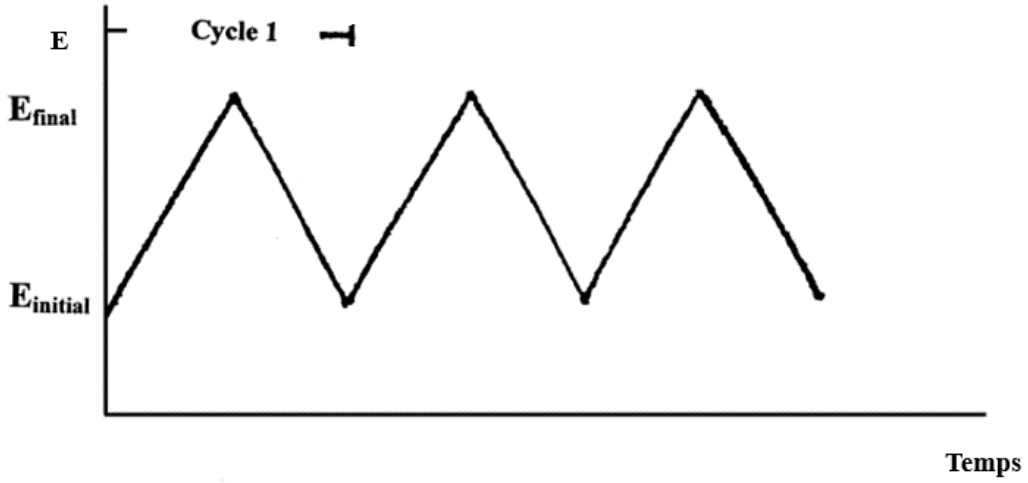
IV. 1. Définition de la méthode :

La voltampérométrie cyclique, plus couramment appelée voltammétrie cyclique, est l'une des techniques électrochimiques les plus performantes pour analyser les réactions de transfert de charges. Elle repose sur l'application d'une variation linéaire du potentiel, avec une vitesse de balayage positive ou négative, tout en mesurant l'intensité du courant généré. Le dispositif couramment employé pour cette méthode est un montage à trois électrodes.

IV. 2. Principe de la méthode :

La voltammétrie cyclique consiste à appliquer une onde de potentiel en forme de triangle à l'électrode de travail, où le potentiel est balayé de manière linéaire depuis une valeur initiale jusqu'à un potentiel de sommet (ou de commutation), avant d'être inversé pour revenir au point de départ. Le courant est mesuré au fur et à mesure que le potentiel est balayé, produisant ainsi un graphique courant-potentiel appelé cyclique. Ce voltampérogramme fournit des informations précieuses sur les propriétés électrochimiques de l'analyte.

La figure suivante représente l'allure de la courbe E = f(t) dans le cas de la voltamétrie cyclique.



La réalisation de cette méthode nécessite l'application de deux types de balayage :

Balayage direct : Lors du balayage direct, le potentiel est balayé dans une direction (soit en oxydant, soit en réduisant l'espèce d'intérêt), ce qui entraîne la réaction redox de l'espèce électroactive à l'électrode de travail.

Balayage inverse : Une fois le potentiel de sommet atteint, le balayage du potentiel est inversé. Les espèces réduites (ou oxydées) générées lors du balayage direct sont alors réoxydées (ou ré-réduites), entraînant un courant inverse. Ce processus permet de mieux comprendre la réversibilité de la réaction redox.

IV. 3. Les paramètres clés de la voltampérométrie cyclique :

Les paramètres essentiels de la voltammétrie cyclique sont :

Potentiel initial ($Einit$) : Le balayage du potentiel commence à ce potentiel initial, généralement choisi en fonction des propriétés redox de l'analyte. Le potentiel de l'électrode est ensuite augmenté de manière linéaire en direction du potentiel de sommet.

Répétition des cycles : Le processus peut être répété sur plusieurs cycles afin d'étudier le comportement du couple redox au fil du temps ou d'examiner les paramètres cinétiques.

Courant de pic (Ip) : Il s'agit du courant maximal observé sur le voltampérogramme, qui est proportionnel à la concentration de l'analyte et au coefficient de diffusion.

Potentiel de pic (Ep) : C'est le potentiel auquel le courant de pic est atteint. La différence entre les potentiels de pic d'oxydation et de réduction (ΔEp) fournit des informations sur la réversibilité de la réaction.

Vitesse de balayage (v) : Il s'agit de la vitesse à laquelle le potentiel est balayé. Des vitesses de balayage rapides permettent d'étudier les processus de transfert électronique rapides, tandis que des vitesses plus lentes fournissent des informations plus détaillées sur la cinétique des réactions et la diffusion.

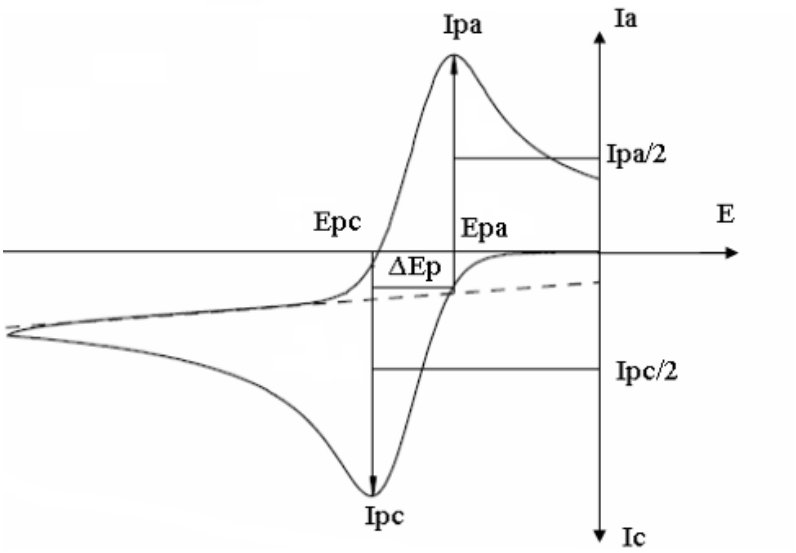
La vitesse de balayage (v) est l'un des paramètres les plus importants en voltammétrie cyclique. Le courant de pic dans les expériences de voltamétrie cyclique augmente avec la racine carrée de la vitesse de balayage, comme décrit par l'équation de Randles-Sevcik :

Des vitesses de balayage plus lentes offrent davantage de temps pour les processus contrôlés par diffusion et sont utiles pour étudier les réactions redox plus lentes. En revanche, des vitesses de balayage plus rapides peuvent révéler des détails sur la cinétique du transfert d'électrons et les processus d'adsorption.

IV.4. Voltampérogramme cyclique :

Un Voltampérogramme cyclique est un graphique représentant la relation entre le courant et le potentiel mesuré au cours du balayage d'un potentiel appliqué à une électrode de travail. Ce graphique révèle des pics correspondant aux réactions redox de l'analyte. Il permet d'analyser plusieurs aspects, notamment la réversibilité des réactions, la cinétique du transfert d'électrons, et les propriétés de diffusion des espèces électroactives. La forme, la position des pics et l'intensité du courant fournissent des informations essentielles sur les processus électrochimiques qui se déroulent dans le système.

La figure suivante représente l'allure générale d'un voltampérogramme cyclique :



Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont : Ipc et Ipa, qui correspondent respectivement aux courants de pic cathodique et anodique ; Epc et Epa, les potentiels de pic cathodique et anodique ; Epc/2 et Epa/2, les potentiels à mi-hauteur des pics cathodique et anodique ; et enfin ΔEp, qui représente la différence de potentiel entre Epc et Epa.

IV.5. Le courant et le potentiel en voltammétrie cyclique :

Pour un système redox réversible, le voltampérogramme cyclique présente des pics d'oxydation et de réduction bien définis et symétriques. La séparation des pics (ΔEp) est minimale (environ 59 mV à température ambiante pour un processus de transfert d'un électron), ce qui indique une cinétique rapide du transfert d'électrons.

Pour un système réversible, le courant est donné par la relation de Randles - Sevcik:

$$i_p = (2.69*10^5)\ n^{3/2}.A.\ D^{1/2}.v^{1/2}.C$$

Où : n est le nombre d'électron, A est la surface de l'électrode (cm^2), C est la concentration (mol/cm^3), D est le coefficient de diffusion (cm^2/s) et v est la vitesse de balayage (V/s).

La position des pics sur l'axe du potentiel (Ep) est liée au potentiel standard du processus redox. Le potentiel standard d'un couple réversible est la moyen de Ep,a et Ep,c :

$$E^0 = \frac{E_{p,c} + E_{pA}}{2}$$

La variation entre les potentiels de pic (pour un couple réversible) est donnée par

$$\Delta E = \left(E_{p,a} - E_{p,c}\right) = \frac{0.059}{n}$$

Les potentiels des pics cathodique et anodique sont indépendants de la vitesse de balayage. Il est possible de relier le potentiel du demi-pic ($E_{p/2}$) où le courant est la moitié du courant de pic) au potentiel de demi-onde polarographique, $E_{1/2}$

$$E_{P/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n}$$

Dans un système redox irréversible, le processus de transfert d'électrons est lent, ce qui entraîne un voltampérogramme cyclique déformé. La séparation des pics est plus grande, et le pic de réduction peut être considérablement plus petit ou même absent.

IV.6. Les électrodes utilisées en voltammétrie cyclique :

Le choix du matériau de l'électrode peut fortement influencer les résultats d'une expérience de voltammétrie cyclique. Parmi les matériaux d'électrodes couramment utilisés figurent le platine, l'or, le carbone vitreux, ainsi que des électrodes modifiées, telles que celles recouvertes de nanoparticules ou de polymères conducteurs. La surface de l'électrode doit être propre et bien préparée pour garantir des résultats précis et reproductibles.

Électrode en platine : Le platine est largement utilisé en voltamétrie cyclique en raison de son inertie et de sa capacité à catalyser un large éventail de réactions redox.

Électrode en carbone vitreux (GCE) : Le GCE est apprécié pour sa large fenêtre de potentiel, son inertie chimique et sa facilité de modification. Il est souvent utilisé dans les études impliquant des composés organiques, des ions métalliques et des biomolécules.

IV.7. Les applications de la voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique a un large éventail d'applications dans la recherche et l'industrie. Elle est utilisée pour explorer les propriétés redox, étudier les mécanismes réactionnels, évaluer la performance des catalyseurs et des capteurs, ainsi que pour développer de nouveaux matériaux destinés au stockage et à la conversion d'énergie.

IV.7.1. Étude des mécanismes redox :

L'une des principales utilisations de la voltammétrie cyclique est l'étude du comportement redox des espèces électroactives. En analysant la forme du voltampérogramme, les chercheurs peuvent obtenir des informations sur le nombre d'électrons transférés, la réversibilité de la réaction et le rôle des intermédiaires**.**

IV.7.2. Étude de la cinétique des réactions :

La voltammétrie cyclique est également utilisée pour déterminer la cinétique des processus de transfert d'électrons. En faisant varier la vitesse de balayage, les chercheurs peuvent étudier la diffusion de l'analyte vers la surface de l'électrode et la vitesse à laquelle la réaction redox se produit. La relation entre le courant de pic et la vitesse de balayage peut être analysée pour extraire des paramètres cinétiques tels que le coefficient de diffusion et la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électrons.

IV.7.3. Stockage d'énergie : Batteries et supercondensateurs

La voltammétrie cyclique est largement utilisée dans le développement des batteries et des supercondensateurs pour étudier le comportement électrochimique des matériaux d'électrode. En analysant les réactions redox à l'électrode, cette technique aide les chercheurs à optimiser les performances de stockage d'énergie, la stabilité des cycles et les vitesses de charge/décharge.

Batteries : Dans les batteries lithium-ion, la voltammétrie cyclique est utilisée pour étudier l'intercalation et la désintercalation des ions lithium dans le matériau de l'électrode. Les voltampérogrammes fournissent des informations sur les potentiels auxquels les ions lithium sont insérés ou extraits de l'électrode, ce qui permet de mieux comprendre les mécanismes de stockage d'énergie et d'optimiser les performances des matériaux.

Supercondensateurs : Dans les supercondensateurs, la voltammétrie cyclique est utilisée pour évaluer le comportement capacitif des matériaux d'électrode. La forme du voltammogramme cyclique offre des informations sur le mécanisme de stockage de charge, qui peut être soit la capacité de double couche électrique, soit la pseudocapacité faradique.

IV.7.4. Électrosynthèse et capteurs électrochimiques

En électrosynthèse, la voltammétrie cyclique est utilisée pour étudier le comportement électrochimique des intermédiaires et optimiser les conditions de réaction pour la synthèse de produits chimiques fins, de polymères ou de médicaments. La capacité à contrôler et à surveiller les processus redox en temps réel fait de la voltammétrie cyclique un outil précieux pour optimiser les réactions électrosynthétiques.

Dans le domaine des capteurs électrochimiques, la voltammétrie cyclique est utilisée pour développer et tester des capteurs destinés à détecter des composés électroactifs. Les pics redox observés dans le voltammogramme cyclique fournissent des informations sur l'identité et la concentration de l'analyte, faisant de la voltammétrie cyclique un outil essentiel dans le développement de biosenseurs et de capteurs chimiques.

Chapitre V : la voltammétrie à redissolution

V.1. Introduction aux méthodes d'analyse à redissolution :

Les méthodes d'analyse par redissolution sont des techniques électrochimiques hautement sensibles utilisées pour détecter et quantifier des traces d'éléments métalliques et d'autres composés électroactifs dans une solution. Elles reposent sur un processus en deux étapes : la préconcentration des analytes à la surface d'une électrode suivie de leur redissolution et détection via un balayage de potentiel.

Ces méthodes permettent de mesurer des concentrations extrêmement faibles d'analytes, notamment dans les cas où les techniques conventionnelles ne sont pas assez sensibles.

V.2. Principe général des méthodes à redissolution :

Les méthodes de redissolution consistent en deux phases principales : la préconcentration et la redissolution.

Préconcentration (ou dépôt) : Lors de cette première étape, un potentiel spécifique est appliqué à l'électrode de travail, ce qui provoque la réduction (dans le cas de la voltamétrie à redissolution anodique) ou l'oxydation (dans le cas de la voltamétrie à redissolution cathodique) des ions métalliques ou des espèces électroactives. Ces ions se déposent alors sous forme métallique ou oxydée à la surface de l'électrode, formant ainsi une couche accumulée.

Redissolution (ou balayage de potentiel) : Une fois la phase de préconcentration terminée, un balayage de potentiel est appliqué dans la direction opposée (anodique ou cathodique). Cela entraîne l'oxydation ou la réduction des espèces accumulées, provoquant leur retour dans la solution sous forme d'ions. Cette redissolution génère un signal électrique mesurable, appelé courant de redissolution, qui est directement proportionnel à la concentration des analytes dans l'échantillon.

Il existe deux grandes catégories de voltamétrie à redissolution, basées sur la nature des réactions électrochimiques impliquées :

La voltamétrie à redissolution anodique (VRA) ou voltammétrie anodique inverse (AVS)

La voltamétrie à redissolution cathodique (VRC) ou voltammétrie cathodique inverse (CVS).

V.3. La voltamétrie à redissolution anodique :

Cette technique utilise une électrode de travail, qui peut être constituée d'une électrode en carbone vitreux recouverte d'un film d'or ou de mercure, d'une électrode à goutte de mercure pendante (HMDE), ou encore d'une électrode solide. Les électrodes à film offrent les limites de détection les plus basses. Cette méthode d'analyse est principalement utilisée pour la quantification des traces de cations dont les métaux peuvent former un amalgame avec le mercure, lorsque l'électrode de travail est une électrode à goutte de mercure pendante. Parmi ces métaux, on trouve le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le thallium (Tl), le manganèse (Mn), le bismuth (Bi) et le gallium (Ga).

V.3.1. Principe de La voltamétrie à redissolution anodique :

Le principe de la voltamétrie à redissolution anodique, également appelée voltampérométrie inverse (ASV), se divise en trois étapes principales :

a. Étape de préparation des électrodes à film métallique

Lors de cette étape, l'opération consiste en l'électrodéposition des ions (Hg^{2+}, Au^{2+} et Bi^{2+}) sur la surface de l'électrode de travail en carbone vitreux, à partir d'une solution métallique, sous l'application d'un potentiel constant pendant une durée déterminée.

b. Étape de préconcentration du métal à analyser (dépôt)

Cette étape consiste à déposer tous les ions métalliques M^{n+} à la surface d'une électrode de travail par réduction du métal et formation d'un amalgame. Pour cela, on applique une différence de potentiel plus négative, appelée potentiel de déposition $Edép$.

L'électrolyse est réalisée à potentiel constant pendant une durée déterminée et sous agitation. Le régime étant stationnaire et les variations de concentration durant l'électrolyse étant minimes, le courant reste constant. À la surface du mercure, une réaction se déroule sous forme d'amalgame :

$$M^{n+} + Hg + ne^- \rightarrow M(Hg)$$

Il est possible de démontrer que la quantité de métal déposé est proportionnelle à la concentration de l'élément présent en solution. La quantité de métal déposée à la fin de l'électrolyse est donc :

$$m=It/nF= KCSt$$

I: courant d'électrolyse. I= K.C.S

K : facteur de proportionnalité.

C : concentration de l'espèce électroactive.

S : surface de la goutte.

t : temps d'électrolyse.

F: constante de faraday *(96500 coulomb/mole).*

À la fin de la période de repos qui suit l'électrolyse, la répartition du métal dans le mercure devient relativement uniforme et peut être estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{M(Hg)} = \frac{3it}{4\pi nFr^3}$$

CM(Hg) *:* concentration du métal dans le mercure (mol/cm^3).

i : courant cathodique de dépôt (A).

t : temps de dépôt.

r : rayon de la goutte de mercure.

c. Etape de redissolution :

Un balayage de potentiel, allant de valeurs plus négatives vers des valeurs plus positives, est effectué pour redissoudre les métaux à analyser lorsqu'ils atteignent leur potentiel d'oxydoréduction. Le signal I=f(E) génère des pics de redissolution, chaque pic correspondant à un métal spécifique. Ces pics sont proportionnels à la concentration des ions métalliques présents.

La redissolution des éléments peut se réaliser par plusieurs méthodes :

Redissolution par potentiomètrie (P.S.A) :

L'oxydation chimique fait appel à l'oxygène dissous et/ou aux ions mercuriques, et elle est adaptée à l'analyse des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc. La durée du plateau obtenu pour le potentiel d'oxydoréduction de chaque métal est proportionnelle à la quantité de ce métal dans la solution.

Redissolution par ampérometrie (C.C.S.A) :

Le contrôle de la redissolution s'effectue en appliquant un courant constant à l'électrode de travail. Cette technique permet de déterminer des éléments tels que le mercure (Hg), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le fer (Fe) et l'arsenic (As).

Redissolution par voltamétrie (S.V) :

La redissolution après électrolyse s'effectue en modifiant progressivement le potentiel appliqué à l'électrode de travail tout en mesurant le courant généré. Le courant de redissolution est proportionnel à la quantité d'espèces déposées.

Redissolution par polarographie impulsionnelle différentielle (DPASV) :

Lorsque la redissolution est réalisée par polarographie impulsionnelle différentielle (DPASV), le potentiel de pic E_p et son intensité i_p sont donnés par les formules suivantes :

$$E_P = E_{1/2} + \Delta E/2$$

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v^{1/2} A l C_{Hg}}{2.7RT}$$

A : surface de l'électrode ***(cm²).***

l **:** épaisseur du film de mercure ***(cm).***

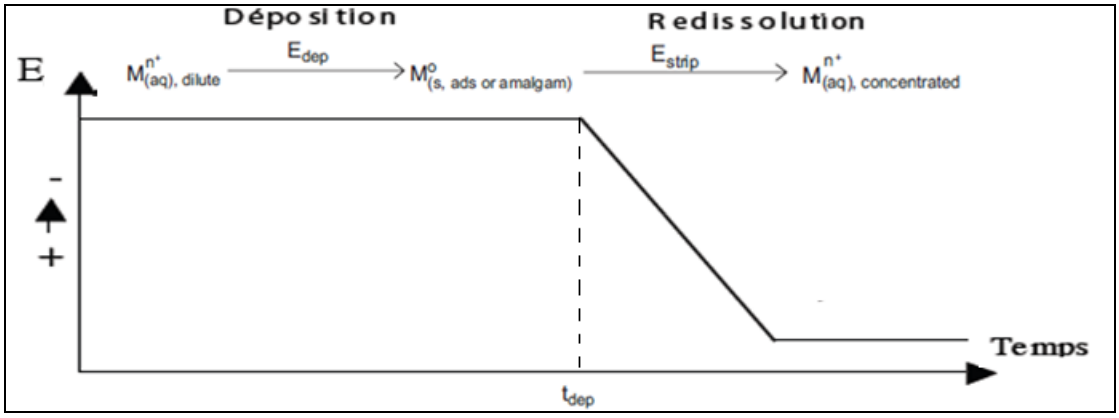
E1/2 : potentiel de demi-vague **(V).**

C_{Hg}: Concentration de métal dans le mercure.

n: nombre d'électrons mis en jeu.

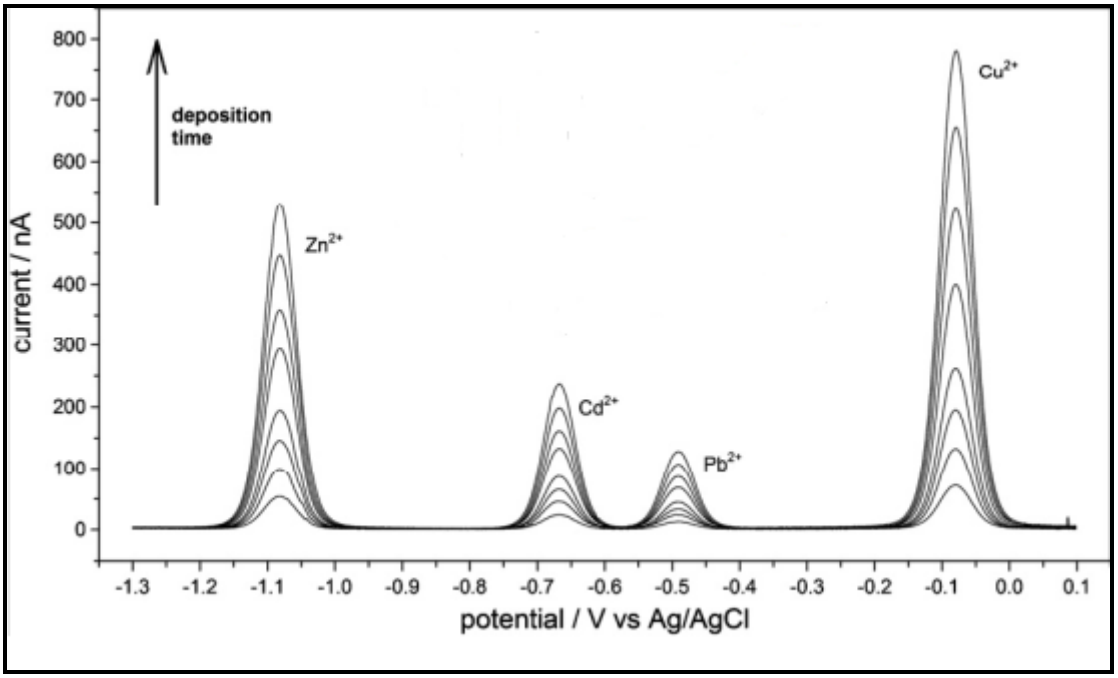
v : vitesse du balayage de potentiel ***(v/sec).***

Le schéma ci-dessous illustre les différentes étapes de la redissolution anodique :



V.3.2. Polarogramme de la voltammétrie à redissolution anodique :

À partir des étapes précédentes, une courbe intensité-potentiel, appelée polarogramme, est obtenue. La figure ci-dessous illustre un exemple de polarogramme d'une solution contenant du zinc, du cadmium, du plomb et du cuivre.



Le polarogramme obtenu par voltamétrie à redissolution anodique est un outil puissant qui permet à la fois d'identifier les métaux présents dans un échantillon (analyse qualitative) et de déterminer leur concentration (analyse quantitative).

L'analyse qualitative consiste à identifier les espèces métalliques présentes dans l'échantillon. Pour cela, on se base sur les caractéristiques des pics observés dans le polarogramme.

Position des pics : Chaque métal a un potentiel d'oxydation unique, aussi appelé potentiel de redissolution, qui se manifeste par un pic dans le polarogramme. En comparant les positions des pics de redissolution (potentiels de pic Ep) avec des valeurs de référence, il est possible d'identifier les métaux présents dans l'échantillon.

Par exemple :

Le plomb (Pb^{2+}) présente un pic autour de -0,4 V.

Le cadmium (Cd^{2+}) présente un pic autour de -0,7 V.

Le cuivre (Cu^{2+}) présente un pic autour de +0,3 V.

Les positions des pics dans le polarogramme sont donc des indicateurs directs des espèces métalliques présentes. Chaque métal a son propre potentiel d'oxydoréduction, ce qui permet de différencier les métaux analysés.

L'analyse quantitative permet de déterminer la concentration des métaux dans l'échantillon. Cette quantification est basée sur l'intensité du courant mesuré à chaque pic de redissolution.

Hauteur des pics (intensité du courant) : L'intensité des pics Ip dans le polarogramme est proportionnelle à la concentration de l'ion métallique dans la solution. Plus la concentration d'un métal est élevée, plus le pic correspondant sera intense.

La relation entre l'intensité du courant I et la concentration d'un métal est généralement linéaire dans une certaine gamme de concentration, ce qui permet de faire des calculs précis.

Étape de calibration : Pour établir cette proportionnalité, il est nécessaire de réaliser une courbe d'étalonnage avec des solutions standard contenant des concentrations connues de métaux. En comparant l'intensité des pics obtenus pour l'échantillon inconnu à cette courbe d'étalonnage, on peut déterminer la concentration des métaux présents.

V.3.3. Avantages et inconvénients:

a. Avantages:

Haute sensibilité : La VRA permet de détecter des concentrations extrêmement faibles (jusqu'à l'ordre du nanogramme par litre) de métaux dans un échantillon.
Spécificité : Chaque métal a un potentiel de redissolution unique, ce qui permet d'identifier et de quantifier plusieurs métaux simultanément.
Simplicité du protocole : Bien que nécessitant des équipements spécialisés, la procédure est relativement simple et peut être réalisée rapidement.

b. Inconvénients:

Interférences : D'autres espèces présentes dans la solution peuvent interférer avec les pics de redissolution des métaux et fausser les résultats.

Conditions de pH : Le pH de la solution peut influencer la précision de la mesure, car il affecte le potentiel de dépôt et de redissolution des métaux.

Électrode de travail : L'électrode à goutte de mercure, bien que très performante, présente des risques environnementaux en raison de la toxicité du mercure.

V.3.4. Les applications de la voltamétrie à redissolution anodique (VRA)

La voltamétrie à redissolution anodique (VRA) est une technique très sensible, largement utilisée pour la détection et la quantification des traces de métaux lourds et d'autres ions métalliques dans divers échantillons. Voici quelques-unes de ses principales applications :

Analyse environnementale : La VRA est couramment utilisée pour surveiller la présence de métaux toxiques dans l'environnement :

Eau : Détection des métaux lourds tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) et le zinc (Zn) dans les eaux naturelles, les eaux souterraines et les eaux usées.

Sols et sédiments : Analyse des sols pour détecter la contamination par des métaux toxiques.

Air : Analyse des dépôts atmosphériques dans les poussières ou les précipitations pour surveiller les niveaux de pollution métallique.

Contrôle de la qualité alimentaire : La VRA est utilisée pour détecter les traces de métaux lourds dans les produits alimentaires, assurant ainsi leur conformité aux normes de sécurité :

Produits de la mer : Surveillance de la présence de mercure et d'autres métaux dans les poissons et fruits de mer.

Aliments transformés : Détection de traces de plomb, cadmium, et autres métaux potentiellement nocifs dans les aliments emballés.

Analyses biomédicales Dans le domaine médical, la VRA est employée pour analyser des métaux traces dans les fluides biologiques :

Sang et urine : Mesure des concentrations de métaux lourds comme le plomb ou le mercure chez les patients exposés à ces métaux.

Diagnostics médicaux : Détection d'éléments traces dans le corps humain qui peuvent être des indicateurs d'empoisonnement ou d'autres maladies liées à l'exposition aux métaux.

Industrie pharmaceutique : La VRA est utilisée pour analyser les métaux traces dans les produits pharmaceutiques, afin d'assurer la qualité et la sécurité des médicaments :

Contrôle des impuretés : Détection des impuretés métalliques dans les formulations pharmaceutiques et les excipients.

Industrie métallurgique : Contrôle des procédés : Surveillance des niveaux d'ions métalliques dans les bains électrolytiques utilisés pour le placage et le traitement des métaux.

Analyse des alliages : Quantification des métaux dans les alliages et les matériaux métalliques.

V.4. La voltamétrie à redissolution cathodique (VRC) :

La voltamétrie à redissolution cathodique suit un processus similaire à celui de la VRA, mais avec une inversion des réactions. Dans ce cas, l'étape de dépôt implique l'oxydation des ions métalliques ou des espèces électroactives sur l'électrode de travail. Lors de la phase de redissolution, un balayage de potentiel dans le sens cathodique (vers des potentiels négatifs) est appliqué, provoquant la réduction des analytes déposés et leur retour en solution. Le

courant de redissolution est enregistré et correspond à la concentration de l'analyte dans l'échantillon.

V.4.1. Principe de la voltamétrie à redissolution cathodique :

La VRC fonctionne également en deux étapes majeures : l'accumulation et la redissolution.

Accumulation (ou dépôt) : Pendant cette phase, les ions métalliques présents dans la solution sont oxydés et se fixent sur la surface de l'électrode de travail sous forme d'oxydes ou de composés oxydés.

Durant cette première phase, un potentiel positif est appliqué à l'électrode de travail, provoquant l'oxydation des ions métalliques dissous qui se déposent sous forme d'oxydes ou d'autres composés oxydés sur l'électrode.

Redissolution cathodique : Une fois la phase de dépôt terminée, un balayage de potentiel est appliqué dans la direction cathodique (vers des potentiels plus négatifs), provoquant la réduction des composés déposés. Les espèces métalliques sont alors dissoutes dans la solution, produisant un courant proportionnel à leur concentration dans l'échantillon.

Durant cette étape un balayage de potentiel vers des valeurs plus négatives est ensuite appliqué. Cette variation de potentiel entraîne la réduction des espèces déposées, et la redissolution des ions oxydés génère un courant mesurable, proportionnel à leur concentration.

Les instruments utilisés pour la VRC sont similaires à ceux de la voltamétrie à redissolution anodique, avec quelques variations dans les conditions de fonctionnement.

L'électrode de travail dans le cas de la VRC peut être en mercure ou en un matériau solide comme l'or ou le carbone modifié, selon la nature des ions à analyser. Le mercure est couramment utilisé pour sa capacité à accumuler les ions sous forme de films métalliques.

Pour obtenir des résultats fiables avec la VRC, plusieurs paramètres doivent être soigneusement optimisés :

Le potentiel de dépôt : Il doit être choisi pour permettre l'oxydation spécifique des ions métalliques ou des espèces chimiques recherchées.

Le temps de dépôt : Un temps de dépôt plus long permet d'accumuler plus de matière sur l'électrode, ce qui améliore la sensibilité de la mesure.

La nature de l'électrode : L'utilisation d'électrodes solides comme l'or ou le carbone peut offrir une meilleure résistance et des conditions plus sûres, bien que le mercure reste encore largement utilisé dans certains contextes.

V.4.2. Polarogramme de la voltamétrie à redissolution cathodique :

L'utilisation du polarogramme en voltamétrie à redissolution cathodique permet une analyse détaillée et précise des échantillons. En suivant les étapes qui suit, il est possible d'obtenir à la fois des informations quantitatives sur les concentrations d'analytes et des informations qualitatives sur leur nature.

Après un temps de dépôt prédéfini, le potentiel est inversé pour permettre la redissolution des dépôts métalliques. Cela entraîne une réaction d'oxydation, et le courant est mesuré en fonction du potentiel appliqué et un polarogramme est enregistré pendant la redissolution, montrant des pics correspondant aux différents métaux ou espèces électroactives présents.

Les courants de pic observés dans le polarogramme de redissolution cathodique sont proportionnels à la concentration des espèces électroactives. Utiliser des courbes de calibration, établies avec des standards de concentration connue, pour déterminer quantitativement la concentration des analytes dans l'échantillon.

Appliquer la loi de Faraday de l'électrolyse pour relier le courant mesuré à la quantité d'analyte déposée.

Les positions des pics d'oxydation dans le polarogramme sont caractéristiques des différents éléments ou composés présents dans l'échantillon. Comparer ces valeurs avec des données standards pour identifier qualitativement les espèces.

V.4.3. Avantages et inconvénients :

a. Avantages :

Grande sensibilité : Tout comme la voltamétrie anodique, la VRC permet de détecter des concentrations extrêmement faibles de certaines espèces chimiques.

Spécificité pour les espèces réductibles : La technique est particulièrement adaptée à l'analyse des espèces qui subissent une réduction lors de la redissolution.

Possibilité de différencier plusieurs ions simultanément : En utilisant des potentiels de réduction spécifiques, il est possible de détecter et quantifier plusieurs ions dans un même échantillon.

b. inconvénients :

Interférences : Comme dans toute technique électrochimique, d'autres espèces dans la solution peuvent interférer avec le processus de redissolution et affecter les résultats.

Matériaux des électrodes : L'utilisation d'électrodes comme celle au mercure, bien qu'efficace, présente des risques pour la santé et l'environnement en raison de la toxicité du mercure.

Sensibilité au pH : Le pH de la solution peut influencer le comportement électrochimique des espèces et nécessiter des ajustements dans la procédure expérimentale.

V.4.4. Les applications de la voltamétrie à redissolution cathodique (VRC) :

La VRC, en raison de sa haute sensibilité, est utilisée dans divers domaines similaires à la voltamétrie anodique, mais elle est particulièrement adaptée pour des espèces chimiques qui nécessitent une réduction pour être analysées :

Analyse environnementale : Détection de polluants ou d'espèces métalliques dans l'eau ou le sol.

Analyse des ions non métalliques : La VRC est souvent utilisée pour l'analyse des anions (comme le nitrate, le chlorure ou les espèces organiques réactives).

Industrie alimentaire et pharmaceutique : Suivi des traces d'anions et d'autres espèces réductibles.

Recherche biomédicale : Quantification des espèces biologiques électroactives telles que certaines protéines ou enzymes.

Références

[1] : Yann Verchier et Frédéric Lemaître, « De l'oxydoréduction à l'électrochimie » ellipses, Paris, 2006.

[2] : Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert et Rachel Méallet-Renault, «Electrochimie des concepts aux applications » Dunod, Paris, 2005.

[3] : Skoog, West et Holler, « Chimie Analytique », Paris, Éditions De Boeck, 1997.

[4] : C.Rochaix, « électrochimie : thermodynamique – cinétique », Edition Nathan,1996

[5] : Rouessac, F. ; Rouessac, A.; Cruché, D., Analyse chimique-6e éd.: Méthodes et Techniques instrumentales modernes. Dunod : 2004.

[6] : Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R., Électrochimie-4e

éd.: Des concepts aux applications-Cours. Dunod: 2019.

[7] : Jean-Louis, B., Méthodes électrochimiques d'analyse. Lavoisier: 2012.

[8] : AMRANE, Chahrazad. Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels: développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires. 2018. Thèse de doctorat. Université Batna 1.

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA-1
FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

EXTRAIT DU PROCES VERBAL DE REUNION
DU COMITE SCIENTIFIQUE DE DEPARTEMENT N°5/2024

L'an deux mille vingt quatre, le cinq du mois d'Décembre, s'est tenu une réunion ordinaire du Comité Scientifique du Département de Chimie à dix heures.

II-2- Expertise de polycopié

Le comité scientifique a pris connaissance des rapports d'expertise de polycopiés concernant l'enseignante suivante :

Dr. AMRANE Chahrazad **: « Méthodes électrochimiques d'analyse et d'investigation »**
Master 1 Chimie de l'eau (Semestre 1).

Les experts désignés (**CSD N°2/2024 du 07/10/2024**), Dr. BENSLIMANE Salah (Université de Constantine 1) ; Dr. TAMERSIT Sabrina (Université de Batna 1) et Dr. BENMAHDI Fatiha (Université de Batna 1) ont émis des rapports positifs

Le comité **a émis un avis favorable** à sa diffusion comme support pédagogique.

La séance a été levée à 11 heures et deux minutes.

La Présidente du Comité Scientifique

اللجنة العلمية
قسم الكيمياء
كلية علوم المادة
جامعة باتنة 1

رئيس اللجنة العلمية
لقسم الكيمياء
د. علاوة زينة