

UNIVERSITE DE NANCY I
Laboratoire de Chimie et
Electrochimie Analytique

U.F.R.S.T.M.P.
G.F.D. Chimie et Physico-
Chimie Moléculaire et
Théorique

THESE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
SPECIALITE CHIMIE ET ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

Par

Clarisse M. SARTORI PIATNICKI

**ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE EN ABSENCE D'ELECTROLYTE INDIFFERENT.
TRANSPORTS DE MATIERE LORS DE LA REDUCTION DES ACIDES
A UNE ULTRAMICROELECTRODE**

Soutenu le 15 Octobre 1993
devant la Commission d'Examen

Membres du JURY

MM. P. COUTROT

Président

M. L'HER
M. LEROY

Rapporteurs

J.M. LECUIRE
J. BESSIERE
M. PERDICAKIS

Examineurs

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Madame SARTORI (épouse PIATNICKI) Clarisse Maria

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
en CHIMIE & ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 28 SEP. 1993 - n° 355

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



Je dédie ce travail à mes enfants
et aux jeunes de mon pays

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Analytique de l'Université de Nancy I.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BESSIERE pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche et dirigé ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur P. COUTROT pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury chargé d'examiner cette thèse.

Je remercie Monsieur M. L'HER, Directeur de recherches au CNRS et Monsieur le Professeur M. LEROY, Directeur de L'Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. M. LECUIRE, de l'Université de Metz et Monsieur M. PERDICAKIS qui m'ont fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Je remercie le Conselho Nacional de Pesquisas Científicas e Tecnológicas du Brésil, CNPq, ainsi que le programme RHAЕ pour la bourse qui m'a été accordée.

Je remercie ma famille, qui m'a permis de mener ce travail à son terme.

Je remercie tous mes collègues du Laboratoire, pour leur aide inestimable et leur solidarité : ils m'ont reçu chaleureusement et m'ont fait connaître et apprécier la France. J'ai également apprécié de faire la connaissance de collègues chercheurs de diverses nationalités : malgré la disparité de nos cultures, leur convivialité m'a fait infiniment plaisir.

Je remercie également mes collègues de l'Université du Brésil pour leur appui constamment manifesté : ceci m'a souvent remonté le moral dans les moments difficiles.

Enfin, je remercie mes amis et toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien pendant ces années d'étude : qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I : ETUDE DE L'EFFET D'ELECTROLYTE A UNE ULTRAMICROELECTRODE | 4 |
| INTRODUCTION | 5 |
| PARTIE 1 : ANALYSE ELECTROCHIMIQUE AUX ULTRAMICRO- ELECTRODES | 6 |
| I.1.1 INTRODUCTION..... | 6 |
| I.1.2 CARACTERISTIQUES DES ULTRAMICROELECTRODES | 7 |
| I.1.3 VOLTAMPEROMETRIE AUX ULTRAMICROELECTRODES | 8 |
| I.1.3.1 Introduction..... | 8 |
| I.1.3.2 Voltampérométrie à l'état stationnaire..... | 9 |
| I.1.4 COURANT DE DIFFUSION | 10 |
| I.1.4.1 Introduction..... | 10 |
| I.1.4.2 Diffusion à une électrode plane..... | 11 |
| I.1.4.3 Diffusion à une électrode sphérique ou hémisphérique | 11 |
| I.1.4.4 Diffusion à une électrode à disque | 12 |
| I.1.5 EQUATION DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL À UNE ULTRAMICROÉLECTRODE..... | 13 |
| I.1.6 AVANTAGES DES ULTRAMICROELECTRODES..... | 15 |
| I.1.6.1 Introduction..... | 15 |
| I.1.6.2 Vitesse d'apport de matière à l'électrode..... | 16 |
| I.1.6.3 Diminution du courant capacitif | 16 |
| I.1.6.4 Réduction de la chute ohmique..... | 17 |
| I.1.6.5 Absence de convection | 20 |
| I.1.6.6 Conclusions..... | 21 |
| PARTIE 2 : EFFET D'ELECTROLYTE SUR LES COURANTS LIMITES | 22 |
| I.2.1 INTRODUCTION..... | 22 |
| I.2.2 COURANTS DE DIFFUSION ET DE MIGRATION | 24 |
| I.2.3 EVOLUTION DES ETUDES THEROQUES CONCERNANT LE | |
| RAPPORT i/i_d | 25 |
| I.2.4 NOUVELLES EXPRESSIONS PROPOSEES POUR ESTIMER LE RAPPORT i/i_d | 27 |
| I.2.4.1 Cas général..... | 27 |

| | |
|---|----|
| I.2.4.2 Rapport i/i_d pour la réduction des acides | 31 |
| I.2.5 EXALTATION DES COURANTS DE MIGRATION | 32 |
| I.2.5.1. Analyse du phénomène d'exaltation du courant limite d'un ion par une molécule | 33 |
| I.2.5.2. Phénomène d'exaltation du courant limite d'un ion par une autre espèce ionique | 37 |
| I.2.5.3. Objectifs poursuivis au cours de ce travail | 38 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE II : EFFETS DE MIGRATION SUR LA REDUCTION DES ACIDES A UNE U.M.E. DE PLATINE DANS L'EAU ET DANS L'ACETONITRILE..... | 39 |
|---|-----------|

| | |
|--------------------------|-----------|
| INTRODUCTION..... | 40 |
|--------------------------|-----------|

| | |
|---|-----------|
| PARTIE I : PRESENCE D'UNE SEULE ESPECE EN SOLUTION | 41 |
|---|-----------|

| | |
|---|----|
| II.1.1 REDUCTION DES ACIDES EN SOLUTION AQUEUSE | 41 |
| II.1.1.1 Etudes préliminaires : contrôle des ultramicroélectrodes..... | 41 |
| II.1.1.2 Caractéristiques des courbes intensité-potentiel d'un acide fort en absence d'électrode | 43 |
| II.1.1.2.1 Reproductibilité et température | 43 |
| II.1.1.2.2 Vitesse de balayage des potentiels et agitation des solutions | 44 |
| II.1.1.3 Equation des courbes intensité-potentiel | 45 |
| II.1.1.3.1 Rappel des travaux antérieurs | 45 |
| II.1.1.3.2 Aspects théoriques concernant les potentiels de demi-vague..... | 46 |
| II.1.1.3.3 Aspect expérimental..... | 48 |
| II.1.1.4 Vérification expérimentale de la relation | 52 |
| II.1.1.4.1 Electrode de platine..... | 52 |
| II.1.1.4.2 Influence de la nature de l'électrode | 57 |
| II.1.1.4.3 Influence de la concentration en acide | 58 |
| II.1.1.5 Comportement de l'acide acétique en présence et en absence d'électrolyte support à une ultramicroélectrode de platine à disque | 62 |
| II.1.1.5.1 Courbe intensité-potentiel | 63 |
| II.1.1.5.2 Effets de concentration..... | 65 |
| II.1.1.5.3 Influence des pKa des acides | 66 |
| II.1.2 ETUDE DE LA REDUCTION DES ACIDES DANS L'ACETONITRILE | 68 |
| II.1.2.1 Objectifs | 68 |

| | | |
|------------|--|----|
| II.1.2.2 | Caractéristiques de l'acétonitrile | 68 |
| II.1.2.3 | Comportement des acides forts dans le mélange eau- acétonitrile | 71 |
| II.1.2.3.1 | Comportement du solvant seul..... | 71 |
| II.1.2.3.2 | Comportement de l'acide perchlorique..... | 72 |
| II.1.2.3.3 | Comportement des acides chlorhydrique, | 77 |
| | méthanesulfonique et silicotungstique | |
| II.1.2.4 | Comportement de l'acide sulfurique..... | 81 |
| II.1.2.5 | Comportement de l'anion acide HSO_4^- | 86 |
| II.1.2.6 | Réduction des acides cationiques du type BH^+ | 88 |
| II.1.2.7 | Réduction des acides moléculaires..... | 91 |

**PARTIE II : PRESENCE DE DEUX ESPECES ELECTROACTIVES DONT
AU MOINS UN ACIDE. PHENOMENES D'EXALTATION..... 95**

| | | |
|-------------|---|-----|
| II.II.1 | FAISCEAU DE COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL AU COURS DU TITRAGE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE PAR L'ÉTHANOLAMINE.. | 95 |
| II.II.2 | EXALTATION APPARENTE D'UNE ESPÈCE MOLÉCULAIRE EN PRÉSENCE D'UNE ESPÈCE IONIQUE..... | 101 |
| II.II.2.1 | Etude du mélange acide acétique-cation ferricinium..... | 102 |
| II.II.2.1.1 | Prévisions..... | 102 |
| II.II.2.1.2 | Vérification expérimentale..... | 104 |
| II.II.2.2 | Etude du mélange acide acétique-acide perchlorique..... | 106 |
| II.II.3 | ANALYSE DU COURANT LIMITE DE L'ACIDE ACÉTIQUE | 108 |
| | DANS L'EAU EN ABSENCE D'ÉLECTROLYTE..... | |
| II.II.4 | CAS DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LE MÉLANGE | 111 |
| | ACÉTONITRILE-EAU..... | |

CONCLUSION..... 114

ANNEXE I : ETUDE DE L'EFFET D'ELECTROLYTE SUR LE COUPLE

| | | |
|---|--|-----|
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | A UNE UME..... | 117 |
| A.I.1 | INTRODUCTION..... | 118 |
| A.I.2. | MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE SYSTÈME | 118 |
| | REDOX $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | |
| A.I.3. | ETUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. | 120 |

ANNEXE II : SOLUTIONS D'ELECTROLYTES ET TRANSPORT DE

MATIERE ET DE COURANT : CONCEPTS FONDAMENTAUX..... 122

| | | |
|--------|-------------------|-----|
| A.II.1 | INTRODUCTION..... | 123 |
|--------|-------------------|-----|

| | | |
|--|---|------------|
| A.II.2 | MODELE THEORIQUE DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES | 124 |
| A.II.3 | TRANSPORT DU COURANT : CONCEPTS FONDAMENTAUX.. | 125 |
| A.II.3.1 | Conductivité des ions en solution | 125 |
| A.II.3.2 | Mobilité des ions en solution..... | 127 |
| A.II.3.3 | Relation entre la taille et la mobilité | 129 |
| A.II.3.4 | Nombre de transport | 130 |
| A.II.3.5 | Conductivité et loi de Stokes en milieu aqueux | 131 |
| A.II.3.6 | Conductivité et loi de Stokes en milieu non-aqueux | 134 |
| A.II.3.7 | Conductivité des électrolytes faibles..... | 134 |
| A.II.3.8 | Déterminations expérimentales des conductivités et des | |
| | nombres de transport | 135 |
| A.II.3.9 | Conductivité et nombre de transport dans les solutions | |
| | concentrées..... | 138 |
| A.II.4 | TRANSPORT PAR DIFFUSION : CONCEPTS | |
| | FONDAMENTAUX..... | 142 |
| A.II.4.1 | Diffusion d'un électrolyte | 142 |
| A.II.4.3 | Variation du coefficient de diffusion des électrolytes avec | |
| | la concentration | 145 |
| A.II.4.4 | Diffusion des ions | 146 |
| A.II.4.5 | Diffusion des molécules | 148 |
| A.II.4.6 | Diffusion des électrolytes partiellement dissociés | 148 |
| A.II.4.7 | Détermination expérimentale des coefficients de diffusion. | 149 |
| A.II.4.8 | Mécanismes de transport de matière lors d'une réaction | |
| | électrochimique | 150 |
| ANNEXE III : PARTIE EXPERIMENTALE | | 151 |
| A.III.1 | MESURES VOLTAMPÉROMÉTRIQUES..... | 152 |
| A.III.2 | REACTIFS..... | 152 |
| A.III.3 | PREPARATION DES SOLUTIONS..... | 153 |
| A.III.4 | MESURE DES COURANTS LIMITES..... | 153 |
| A.III.5 | NETTOYAGE DE L'ULTRAMICROÉLECTRODE | 154 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 155 |
| RESUME | | 162 |
| ABSTRACT | | 163 |
| RESUMO | | 164 |

INTRODUCTION

Les méthodes électrochimiques constituent pour l'analyste un moyen très efficace pour la prévision des réactions en solution puisqu'elles permettent non seulement de préciser la composition qualitative et quantitative des solutés, mais également de déterminer les constantes d'équilibre.

Comme toutes les méthodes, elles possèdent leurs limites : c'est ainsi que la microélectrode tournante bien connue des analystes, ne peut-être utilisée dans des milieux très résistants et que, le plus souvent, l'addition d'un électrolyte support est nécessaire pour l'obtention des courbes voltampérométriques. La détermination ampérométrique d'une concentration exige le contrôle rigoureux de l'agitation de la solution, la caractérisation localisée du milieu liquide est limitée par les dimensions de l'électrode.

L'apparition vers les années 75 des techniques ultramicroélectrochimiques basées sur l'utilisation d'électrodes de quelques microns a permis de repousser ces limites et d'élargir de manière considérable les possibilités de l'électrochimie analytique. Leur intérêt essentiel résulte du fait que les chutes ohmiques sont très réduites étant donné la très faible valeur des courants mesurés. Il est alors possible d'étendre l'analyse électrochimique à des milieux jusque là inaccessibles car trop résistants comme les solvants d'extraction liquide-liquide ou certaines eaux naturelles. Dans de nombreux cas, l'addition d'électrolyte n'est pas une nécessité. L'ultramicroélectrochimie analytique devient alors une méthode non perturbatrice des milieux à analyser au même titre que les techniques spectroscopiques.

La question essentielle qui se pose à l'analyste est de savoir si les règles connues en électroanalyse classique sont transposables à l'ultramicro-électrochimie que l'on soit en présence ou en absence d'électrolyte indifférent. Classiquement, l'analyse et le suivi des réactions se font à partir des courbes voltampérométriques qui sont caractérisées d'une part, par les courants limites et d'autre part, par les potentiels de demi-vague. Pour aborder la chimie dans les milieux peu ionisés, il est important de savoir en premier lieu si les informations, en présence de sel, sont les mêmes lorsque l'on passe de l'électrode classique à l'ultramicroélectrode. Dans une deuxième étape, il convient d'étudier l'influence apportée par l'ajout d'un électrolyte sur les caractéristiques des courbes voltampérométriques et de préciser ainsi les précautions qu'il y a lieu de prendre lors de la détermination des concentrations ou des constantes thermodynamiques, dans ces milieux peu ionisés.

Le fait d'opérer en absence d'électrolyte indifférent entraîne la participation des espèces électroactives au transport du courant par migration. Il doit en résulter des conséquences sur les valeurs des courants limites, donc sur l'évaluation des concentrations par ampérométrie. Amatore est l'un des premiers à avoir quantifié l'effet d'électrolyte sur ces courants en ultramicroélectrochimie. Cependant les hypothèses qu'il adopte ne lui permettent pas d'envisager la réduction des protons.

Devant l'importance des réactions acide-base dans la chimie des solutions, il nous a paru important d'établir, au premier chapitre, une relation permettant d'évaluer le rapport i/i_d existant entre les courants limites en absence puis en présence d'électrolyte dans le cas des acides forts.

La vérification de cette relation fait l'objet de la première partie du second chapitre de notre exposé, où l'on examinera le comportement d'un soluté isolé dans l'eau et dans l'acétonitrile à 5% d'eau. Nous avons été conduits à utiliser ce solvant pour disposer d'un domaine d'électroactivité suffisant. Les effets de migration sont également analysés dans le cas des acides cationiques BH^+ et anioniques HA^- .

La deuxième partie de ce chapitre porte sur l'étude de l'influence apportée par la présence d'une espèce électroactive, chargée ou non, sur le courant limite relatif à une espèce acide. Il s'agit d'interpréter et de quantifier les phénomènes d'exaltation ou d'atténuation du signal correspondant à l'espèce acide en présence d'une autre espèce réductible, phénomènes qui peuvent jouer un rôle important sur la détermination ampérométrique des espèces, ou sur l'analyse des systèmes subissant plusieurs étapes de réduction. Cette étude est réalisée principalement en milieu acétonitrile.

CHAPITRE I

ETUDE DE L'EFFET D'ELECTROLYTE A UNE ULTRAMICROELECTRODE

**PARTIE 1 - ANALYSE ELECTROCHIMIQUE AUX
ULTRAMICROELECTRODES**

**PARTIE 2 - EFFET D'ELECTROLYTE SUR LE
COURANT LIMITE**

INTRODUCTION

La mise en application des méthodes électroanalytiques classiques présente quelques inconvénients comme l'effet de chute ohmique sur la détermination du potentiel de demi-vague lorsque les concentrations en électrolyte indifférent sont faibles. Une autre limitation importante est la valeur du courant capacitif qui, pour les solutions diluées, peut être du même ordre de grandeur que le courant faradique de l'espèce étudiée.

Dans certains cas la présence de l'électrolyte support peut modifier la cinétique de la réaction électrochimique et ne permet pas la comparaison des résultats avec ceux que l'on obtient à partir de méthodes où il n'est pas nécessaire d'ajouter un réactif. On peut rencontrer d'autres cas où l'électrolyte impose des limitations comme par exemple lorsque :

- la constante diélectrique du milieu est très faible et l'électrolyte n'est pratiquement pas soluble.
- la réaction électrochimique se produit à des potentiels supérieurs ou inférieurs à ceux imposés par l'électrolyte et elle ne peut être étudiée.
- les impuretés apportées par l'électrolyte masquent les phénomènes.
- il s'agit d'analyses "in vivo" ou "in situ".

Les ultramicroélectrodes permettent de surmonter ces difficultés. Du fait de leur petite taille, les courants sont faibles et la chute ohmique est négligeable. Il est donc possible d'appliquer les techniques électrochimiques en absence d'électrolyte. D'autre part, l'analyse des résultats obtenus en absence d'électrolyte indifférent doit prendre en compte le courant de migration qui dans ce cas sera superposé au courant de diffusion.

La première partie de ce chapitre comprend un bref rappel des principales caractéristiques des UME et de leurs avantages par rapport aux électrodes classiques. La seconde partie est consacrée à l'exploitation de résultats expérimentaux à partir de modèles théoriques de la littérature en absence d'électrolyte indifférent ce qui nous conduit à proposer une équation générale pour l'étude électrochimique des acides en présence puis en absence d'électrolyte support.

PARTIE 1

ANALYSE ELECTROCHIMIQUE AUX ULTRAMICROELECTRODES

I.1.1 INTRODUCTION

La fin des années 1970 marque le début des recherches mettant en valeur les propriétés des ultramicroélectrodes (UME) en voltampérométrie ; les premières études ont été publiées vers 1975 (1). Ces électrodes doivent leur origine à la recherche en biologie.

L'électrochimie appliquée aux systèmes biologiques a accéléré le développement de microélectrodes de plus en plus petites pour les déterminations potentiométriques "in vivo" vers 1960 (2). Les progrès de l'électronique et de la technologie de miniaturisation des électrodes ont favorisé le développement des recherches par ultramicroélectrochimie.

L'expression "ultramicroélectrode" désigne les électrodes dont la dimension la plus petite est de l'ordre du micromètre (μm).

Les premières applications évidentes de ce type d'électrode sont celles où les conditions d'analyse exigent que la taille de l'électrode soit réduite, par exemple un petit volume ou un espace de dimensions microscopiques : c'est le cas des analyses "in vivo".

Un aspect moins évident mais très important est leur faible sensibilité aux phénomènes de convection d'où leur utilisation pour mesurer des courants indépendamment de l'agitation volontaire ou accidentelle de la solution.

D'autre part, des recherches difficiles avec les électrodes classiques ont pu être développées comme :

- des études par voltampérométrie sans électrolyte support ou dans des milieux très résistants

- des études cinétiques par des méthodes transitoires pour détecter des espèces à durée de vie très courte

I.1.2 CARACTERISTIQUES DES ULTRAMICROELECTRODES

En raison de leur très faible dimension (1-50 μ m), les ultramicroélectrodes présentent les caractéristiques spécifiques suivantes (3) :

1- le courant d'électrolyse est très faible, de l'ordre de quelques nanoampères, puisqu'il est directement proportionnel au rayon ou à la surface de l'électrode selon les conditions opératoires.

2 - le courant étant faible, la valeur du produit iR représentant les chutes ohmiques est très sensiblement diminuée.

3 - la capacité de double couche étant directement proportionnelle à la surface de l'électrode, elle se trouve considérablement amoindrie. Par conséquent, le courant capacitif tendant à s'annuler très rapidement, l'électrode peut changer de potentiel dans des temps extrêmement courts et mettre en évidence des phénomènes très rapides.

4- la densité de courant à l'UME est plus élevée que celle obtenue à une microélectrode classique. Le rapport des densités de courant entre une UME à disque et une électrode tournante classique à disque est donné par la relation :

$$I_{UME}/I_{él.tourn.} = 2,05 D^{1/3} \gamma^{1/6} / \omega^{1/2} r$$

où I représente la densité de courant, D est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, γ la viscosité cinématique en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ω la vitesse de rotation de l'électrode tournante en s^{-1} et r le rayon de l'ultramicroélectrode en cm. Ce rapport augmente donc lorsque r diminue.

Pour l'eau, $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $\gamma = 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$: si le rayon de l'UME est de 1 μm et la vitesse de rotation de la microélectrode de 600 r.p.m., soit environ 63 s^{-1} , alors la densité de courant à l'ultramicroélectrode est 25 fois plus importante.

Les avantages qui découlent de ces caractéristiques pour l'analyse voltampérométrique seront présentés dans ce chapitre section I.1.6.

I.1.3 VOLTAMPEROMETRIE AUX ULTRAMICROELECTRODES

I.1.3.1 Introduction

L'origine des techniques électroanalytiques peut être historiquement située à la fin du dix-neuvième siècle, les premières études par voltampérométrie ayant été publiées en 1883 par Le Blanc (4).

L'existence des courants limites fut mentionnée en 1897 par Salomon qui a obtenu des voltampérogrammes pour les ions Ag^+ , Hg_2^{2+} et Cu^{2+} en utilisant les métaux correspondants comme électrodes immobiles. Puis, Glasstone et Reynolds ont utilisé comme électrode un fil de platine pour l'étude de la proportionnalité entre les courants limites et les concentrations des espèces électroactives en solution. En 1940, Laitinen et Kolthoff ont proposé l'expression "courant à l'état stationnaire" pour désigner l'état où un flux de matière reproductible et uniforme s'établit dans la solution au voisinage de l'électrode (5).

Les principes théoriques des méthodes électroanalytiques classiques sont à présent bien connus et les techniques voltampérométriques sont très utilisées. Parmi ces méthodes, la voltampérométrie présente l'avantage de donner un grand nombre d'informations grâce aux courbes intensité-potential: le potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$, permet d'identifier l'espèce analysée et le courant limite donne sa concentration. De plus, il est possible de déterminer des constantes thermodynamiques (K_a, K_s, K_c, E°), la constante de vitesse d'une réaction et d'étudier les mécanismes réactionnels.

Cependant, l'utilisation des électrodes classiques présente quelques inconvénients, comme par exemple l'effet de chute ohmique sur la détermination des $E_{1/2}$ dans les milieux résistants et la valeur parfois très importante du courant capacitif dont l'intensité peut être du même ordre de grandeur que celle du courant faradique dans le cas des solutions diluées.

Un autre inconvénient lié à l'utilisation des électrodes classiques est souvent la présence obligatoire d'un électrolyte support, celui-ci peut modifier la cinétique de la réaction électrochimique ainsi que la nature des espèces en solution. On ne peut donc pas comparer ces résultats avec ceux obtenus à partir d'autres méthodes analytiques pour lesquelles le milieu n'est pas perturbé par l'ajout d'un réactif. Ces inconvénients peuvent être évités en utilisant les ultramicroélectrodes.

1.1.3.2 Voltampérométrie à l'état stationnaire

Soit la réaction simple:



où Ox est une espèce dissoute oxydante, Red une espèce dissoute réductrice et n le nombre d'électrons mis en jeu. La vitesse de cette réaction dépend de la rapidité du transport de Ox du sein de la solution à la surface de l'électrode, de la vitesse du transfert électronique, de la cinétique des réactions chimiques éventuelles qui précèdent ou suivent la réaction électrochimique et d'autres phénomènes comme l'adsorption d'espèces sur l'électrode (6).

Les réactions les plus simples n'impliquent que le transport de matière de l'espèce électroactive à l'électrode, suivi du transfert d'électrons et du départ du produit de la réaction vers la solution.

Normalement il existe un rapport entre le potentiel de l'électrode E, le courant i et le temps t tel que $f(E, i, t) = 0$. Dans certaines conditions, la relation peut être simplifiée sous la forme $f(E, i) = 0$ valable pour un état stationnaire, qui correspond à une valeur constante des concentrations au voisinage de l'électrode, ce qui exige un apport efficace de matière. Le transport par diffusion, par diffusion convective ou par une combinaison des effets de la diffusion et de la migration, permet d'atteindre un état stationnaire.

L'état stationnaire est une condition limite qui, théoriquement, ne peut jamais être atteinte. Néanmoins, il est possible de s'en approcher pratiquement en des temps très courts en particulier si l'on utilise une UME (7).

Si le transport de matière est limité par la vitesse de diffusion d'une espèce (qu'il y ait ou non un effet de migration associé), les électrodes permettant d'arriver à l'état stationnaire doivent posséder certaines caractéristiques. La plupart des études voltampérométriques se font avec une contre-électrode très éloignée de l'électrode de travail afin d'éviter une interaction des processus à chaque électrode. Cette disposition correspond aux conditions limites semi-infinies, pour laquelle la valeur de la concentration au voisinage de l'électrode se rapproche d'autant plus de celle de la solution que la distance à partir de l'électrode augmente.

Les électrodes permettant d'atteindre l'état stationnaire dans ces conditions sont les électrodes sphériques et toute électrode sertie quelle que soit

sa forme (7).

En principe, c'est seulement la forme et non la taille de l'électrode qui détermine si l'état stationnaire peut être atteint. Le temps nécessaire pour y arriver est directement proportionnel au carré de la plus grande dimension de l'électrode et il est donc très court pour une UME.

Par contre, une microélectrode à disque serti n'atteint l'état stationnaire que dans des temps très longs et des convections parasites interviennent (8).

Les études voltampérométriques à l'état stationnaire ont été intensivement reprises avec le développement des technologies de fabrication des ultramicroélectrodes et de mesure de micro-courants.

Une caractéristique propre à la voltampérométrie à l'état stationnaire est que la relation intensité-potentiel est indépendante de la technique utilisée pour atteindre ce régime de transport de matière (9), que l'on utilise une méthode à balayage linéaire, à potentiel ou à courant imposé. La valeur de cette relation pour un système et des conditions expérimentales donnés est unique à l'état stationnaire.

I.1.4 COURANT DE DIFFUSION

I.1.4.1 Introduction

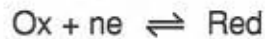
Un courant limite de diffusion s'établit quand le transport de matière par diffusion vers l'électrode est l'étape déterminante de la vitesse réactionnelle : si de plus, tous les autres processus sont rapides, alors la vitesse de la réaction est toujours contrôlée par celle de la diffusion (qu'il y ait ou non un effet de migration associé).

La seconde loi de Fick (expression [A.II.39]) conduit à plusieurs solutions analytiques, en fonction de la géométrie de l'électrode de travail, des conditions aux limites et du régime de diffusion.

Ces solutions seront envisagées dans la section suivante.

I.1.4.2 Diffusion à une électrode plane

On considère la réaction simple :



où Ox est une espèce dissoute oxydante, Red une espèce dissoute réductrice et n le nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction.

L'expression de la seconde loi de Fick pour les conditions limites semi-infinies à une dimension a comme solution l'équation de Cottrell (10) :

$$i(t) = n F S D^{1/2} C / (\pi t)^{1/2} \quad [1.1]$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F le Faraday, S la surface de l'électrode, D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, C sa concentration au sein de la solution et t le temps d'électrolyse.

$$C_{\text{Ox}}(x, t) = C \quad \text{à} \quad t = 0 \quad \text{et} \quad x = 0$$

$$C_{\text{Ox}}(x, t) = 0 \quad \text{à} \quad t > 0 \quad \text{et} \quad x = 0$$

$$C_{\text{Ox}}(x, t) = C \quad \text{à} \quad t > 0 \quad \text{et} \quad x \rightarrow \infty$$

C_{Ox} étant la concentration de l'espèce électroactive Ox à une distance x de l'électrode.

Dans ce cas, le courant varie en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps et le régime de diffusion est non-stationnaire : le courant tend vers zéro lorsque le temps tend vers l'infini.

I.1.4.3 Diffusion à une électrode sphérique ou hémisphérique

Dans ces deux cas, la solution de la seconde loi de Fick exprimée en coordonnées sphériques est:

$$i(t) = n F S D C \left(\frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right) \quad [1.2]$$

où S vaut $4\pi r^2$ pour une sphère et $2\pi r^2$ pour un hémisphère.

Pour des temps $t \ll \frac{r^2}{\pi D}$, c'est le premier terme entre parenthèses qui prédomine et l'expression [II.1] est retrouvée. Par contre, si $t \gg \frac{r^2}{\pi D}$, c'est le deuxième terme qui l'emporte, d'autant plus rapidement que r est petit : le courant est alors indépendant du temps et le régime de diffusion est stationnaire. Selon la géométrie de l'électrode, le courant limite de diffusion s'exprime par les relations suivantes (7):

$$i = 2 \pi n F D C r \quad \text{pour un hémisphère et} \quad [I.3]$$

$$i = 4 \pi n F D C r \quad \text{pour une sphère} \quad [I.4]$$

1.1.4.4 Diffusion à une électrode à disque

L'expression rigoureuse pour une électrode à disque serti doit tenir compte des effets de bord, c'est-à-dire, de la diffusion radiale existant à la périphérie du disque et qui se superpose à la diffusion linéaire (11,12).

Pour des rayons importants et des temps courts, le courant est exprimé par l'équation de Cottrell [II.1].

Pour une ultramicroélectrode à disque, un régime de diffusion stationnaire s'établit rapidement et le courant limite s'exprime par (13):

$$i = 4 n F D C r \quad [I.5]$$

Dans cette expression, pour que l'unité de courant soit l'ampère, les unités du coefficient de diffusion doivent être exprimées en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la concentration en mol par cm^3 et le rayon en cm.

La principale différence entre les UME sphérique ou hémisphérique et l'UME à disque est que, pour cette dernière, la densité de courant à la surface de l'électrode n'est pas uniforme. De ce fait, la courbe intensité-potential d'un système lent $\text{Ox} + n e \rightleftharpoons \text{Red}$ obtenue à une électrode à disque n'est pas symétrique par rapport à $E_{1/2}$ et, de plus, le voltampérogramme est déplacé vers les potentiels positifs. Dans ce cas la différence entre les potentiels de demi-vague déterminés sur une électrode à disque et à une électrode hémisphérique (de diamètre superficiel équivalent) à 25°C est de $3,60/\alpha n$ mV, α étant le coefficient de transfert (14).

I.1.5 EQUATION DES COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL À UNE ULTRAMICROÉLECTRODE

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en portant l'électrode de travail d'un potentiel initial E_i à un potentiel final E_f suffisamment éloigné du potentiel d'équilibre, de façon que le processus de diffusion limite la vitesse de la réaction.

Le potentiel de l'électrode à tout instant est donné par l'expression générale (15):

$$E(t) = E(i) \pm vt \quad [I.6]$$

Dans cette équation v est la vitesse de balayage en potentiel en $V.s^{-1}$, t le temps d'électrolyse.

Deux cas extrêmes doivent être considérés. Tout d'abord le cas où le balayage est rapide. La diffusion à l'électrode est alors linéaire (plane), les concentrations au voisinage de l'électrode varient dans le temps et le courant d'électrolyse dépend de la vitesse de balayage. Lorsque l'espèce électroactive est consommée à une très grande vitesse sa concentration à l'électrode s'annule : à partir de ce moment seul intervient le courant de diffusion qui varie selon $1/(\pi Dt)^{1/2}$ et qui tend vers zéro quand t tend vers l'infini.

Si le balayage linéaire en potentiel est suffisamment lent le courant d'électrolyse est fonction exclusivement du potentiel, il ne dépend dans ce cas ni de la vitesse ni du sens de balayage.

Pour l'ultramicroélectrode à disque le courant de diffusion à l'état stationnaire est donné par l'équation [I.5], soit:

$$i = 4 n F D C r$$

Si l'on considère un système rapide :



et si l'oxydant seul est présent dans la solution, on démontre (16) que l'équation de la courbe intensité-potentiel pour une ultramicroélectrode, hémisphérique ou à disque est la suivante, que l'on soit ou non en présence d'électrolyte indifférent :

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} \right) + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{(i_{\text{lim}} - i)}{-i} \quad [1.7]$$

et l'expression du potentiel de demi-vague :

$$E_{1/2} = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} \right) \quad [1.8]$$

Pour des vitesses de balayage élevées, la courbe intensité-potential à une UME est similaire à une courbe de voltampérométrie cyclique classique avec des pics. Pour des vitesses de balayage suffisamment lentes, un état stationnaire est atteint et la courbe intensité-potential retour à la même allure que la courbe aller.

Expérimentalement, même si la vitesse de balayage est la plus lente possible, il existe toujours un écart entre les courbes aller et retour ce qui indique l'éloignement du système de l'état stationnaire.

A une ultramicroélectrode, pour un régime de diffusion sphérique, la valeur de l'exposant du coefficient de diffusion est de 1, tandis que pour un régime de diffusion plane elle est de 1/2. De ce fait, l'écart entre E° et $E_{1/2}$ pour un système rapide à une UME est le double de celui à une microélectrode classique (17).

La vérification de la rapidité du système se fait à partir de la relation :

$$E = f \left[\log \frac{(i_{\text{lim}} - i)}{-i} \right] \quad [1.9]$$

qui, pour un système rapide, est une droite de pente $2,3 RT/nF$ soit $59,1/n$ (mV) à 25°C .

Le critère de Tomes donne une analyse plus rapide de la réversibilité. La différence entre les potentiels correspondant aux valeurs des courants $i=3/4.i_d$ et $i=1/4.i_d$ est donnée par l'expression suivante, pour un système rapide, à 25°C :

$$E_{3/4} - E_{1/4} = 56,4/n \text{ mV} \quad [1.10]$$

en utilisant une microélectrode classique, ou une UME hémisphérique.

D'autre part, si la réaction est lente, le critère de Tomes vaut pour ces électrodes $56,4/\alpha n$ mV et $60,2/\alpha n$ mV pour une UME à disque (14). La différence entre ces deux valeurs est due à la non-homogénéité de la densité de courant au centre et au bord de l'UME à disque.

I.1.6 AVANTAGES DES ULTRAMICROELECTRODES

I.1.6.1 Introduction

Du fait de leurs caractéristiques, les UME présentent plusieurs avantages par rapport aux électrodes classiques (3).

En présence d'une espèce électroactive, le courant total traversant une cellule électrochimique est la somme du courant capacitif i_C , et du courant faradique i_F . A une microélectrode, les courants capacitif et faradique sont directement proportionnels à la surface de l'électrode tandis qu'à une UME, le courant faradique est directement proportionnel à son rayon dans les conditions de l'état stationnaire.

Le régime de diffusion étant linéaire à une microélectrode, le courant de charge diminue de façon exponentielle avec l'aire de l'électrode, tandis que le courant faradique diminue avec $t^{-1/2}$. Ceci constitue une cause d'erreur lorsque la concentration est faible ou que le temps d'analyse est court car le courant capacitif peut devenir plus important que le courant faradique.

Dans le cas de la diffusion plane, il n'existe pas de différence entre une microélectrode et une UME en ce qui concerne le rapport i_F/i_C .

Le courant traversant la cellule est à l'origine d'un potentiel iR appelé chute ohmique, qui s'oppose au potentiel appliqué, ce qui peut déformer considérablement la courbe voltampérométrique. Un montage à trois électrodes associé à un circuit de compensation instrumental diminue l'effet de ce phénomène mais un positionnement rigoureux de l'électrode de référence s'impose. Ces difficultés n'existent pas avec une UME.

L'électrolyte support, normalement nécessaire pour l'utilisation des techniques voltampérométriques avec les microélectrodes, peut constituer une limitation, par exemple pour la caractérisation électrochimique "in situ". Ce type de difficulté est facilement surmonté avec les ultramicroélectrodes.

Quand on opère en absence d'électrolyte, c'est la faible valeur du produit iR qui représente le principal avantage des ultramicroélectrodes par rapport aux électrodes classiques tandis qu'en présence d'électrolyte leur principal avantage est la rapidité de l'établissement d'un état stationnaire et une meilleure sensibilité du fait de l'absence du courant capacitif.

I.1.6.2 Vitesse d'apport de matière à l'électrode

A l'état stationnaire, en raison de la petite taille des UME et du régime de diffusion sphérique, la vitesse de transport de masse, m_0 , exprimée par le rapport $D/r=m_0$ est plus élevée à une ultramicroélectrode qu'à une microélectrode (18). Dans l'eau, à une UME sphérique de 1 μm de rayon, l'ordre de grandeur de ce rapport est :

$$m_0=D/r = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} / 10^{-4} \text{ cm} = 10^{-1} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$$

La vitesse du transport de matière à l'électrode augmente donc au fur et à mesure que le rayon de l'électrode diminue.

Pour une électrode tournante dont la vitesse de rotation est 600 r.p.m., soit environ 60 s^{-1} , la vitesse d'apport de matière est donnée par l'expression (19) :

$$m_0=D/\delta_0 = 0,620 D^{2/3} \gamma^{-1/6} \omega^{1/2} = 10^{-3} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$$

Elle est donc 100 fois plus petite que dans le cas précédent. Elle peut être sensiblement inférieure lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est abaissée.

I.1.6.3 Diminution du courant capacitif

La capacité de double couche est directement proportionnelle à la surface de l'électrode. Il en résulte que le courant capacitif est plus faible et le temps de charge plus court à une UME qu'à une microélectrode. Ceci détermine le temps minimal pour effectuer une mesure électrochimique valable.

Lorsque l'on applique une impulsion de potentiel ΔE à une cellule électrochimique, le courant de charge i_c est exprimé par :

$$i_c=(\Delta E/R) e^{-t/RC}$$

où R est la résistance de la cellule, C la capacité de double couche et t le temps de durée de l'impulsion du potentiel. La résistance étant proportionnelle à l'inverse du rayon de l'électrode, comme on le verra plus tard, et la capacité variant directement avec le carré du rayon, le temps de charge RC est proportionnel au rayon de l'ultramicroélectrode ; il est donc très petit.

Pour une valeur classique de capacité de double couche de $100 \mu\text{Fcm}^{-2}$ et une résistance de $10 \text{ k}\Omega$, la double couche d'une ultramicroélectrode de $4 \mu\text{m}$ de rayon est chargée à 99% en $3 \mu\text{s}$ (20). Il est donc possible d'effectuer des balayages en potentiel à très grande vitesse.

Dans les conditions d'état stationnaire, le courant faradique i_F est proportionnel au rayon de l'UME si celle-ci est sphérique ou sous forme de disque, tandis que le courant de charge i_C est proportionnel à sa surface. Le rapport i_F/i_C est donc amélioré lorsque le rayon de l'électrode diminue. Cette amélioration est moins importante pour une ultramicroélectrode cylindrique (3).

Le rapport i_F/i_C correspondant à l'état transitoire soit pour une UME soit pour une microélectrode est proportionnel à $v^{-1/2}$ (où v représente la vitesse de balayage). Cependant, comme le temps de charge est très court avec l'UME, elle présente l'avantage, par rapport à une électrode classique, de pouvoir faire varier rapidement le potentiel et d'étudier donc des réactions très rapides, de l'ordre de la microseconde.

Pour les mêmes raisons, les techniques impulsionnelles sont plus performantes avec les ultramicroélectrodes et améliorent les limites de détection: par exemple, des traces de ferrocène dans l'acétonitrile (20) ont été déterminées. Ces limites sont théoriquement de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9}M . Pratiquement, les courants non faradiques peuvent devenir importants en raison des imperfections de l'électrode telles que fissures ou rugosité de surface. Ces limites sont donc difficilement atteintes (21).

1.1.6.4 Réduction de la chute ohmique

Les voltampérogrammes obtenus avec les UME ne sont pratiquement pas affectés par la chute ohmique même dans des solutions où la concentration d'électrolyte indifférent est faible. Ce phénomène peut être interprété si l'on considère la variation du potentiel de la solution au voisinage de l'électrode (22).

La résistance statique, R_s , d'une cellule électrochimique, c'est-à-dire la résistance mesurée en absence d'un courant faradique, dépend de la géométrie et de la taille de l'électrode de travail. L'expression de R_s pour une électrode hémisphérique est :

$$R_s = 1/2 \pi \kappa r$$

et pour une électrode à disque,

$$R_s = 1/4 \kappa r$$

où κ est la conductivité de la solution en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et r est le rayon de l'électrode. R_s dépend donc de κ et, étant proportionnelle à r^{-1} elle est très grande pour une UME.

Par exemple, pour une solution 1mM de perchlorate de tétraéthylammonium dans l'acétonitrile et une UME de 1 μm de rayon, la résistance statique prévue théoriquement est de $2,5 \times 10^3 \Omega$.

La résistance de la cellule électrochimique à l'état stationnaire, R_{es} , est un concept mal connu par la plupart des électrochimistes. Elle est définie comme le rapport :

$$R_{es} = (\Phi_{\text{Stravail}} - \Phi_{\text{Sréférence}}) / i$$

où $(\Phi_{\text{Stravail}} - \Phi_{\text{Sréférence}})$ représente la différence de potentiel de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, qui ne peut être mesurée expérimentalement, et non pas la différence de potentiel entre ces deux électrodes (23).

La différence de potentiel $(\Phi_{\text{Stravail}} - \Phi_{\text{Sréférence}})$ représente la chute ohmique, dont la fraction majeure est localisée au voisinage de l'électrode de travail. La résistance R_{es} dépend donc du courant d'électrolyse.

En absence d'électrolyte support, les variations de conductivité dues aux modifications des concentrations des espèces formées ou consommées à l'électrode ont un effet important sur la résistance de la cellule. Lors de l'oxydation de cations ou d'espèces neutres et de la réduction d'anions ou d'espèces neutres, la résistance de la solution au voisinage de l'électrode diminue car la charge ou le nombre des ions dans cette zone augmente. Cette redistribution d'ions est plus importante pour les ultramicroélectrodes en raison de leur géométrie. La résistance à l'état stationnaire, R_{es} , peut donc être beaucoup plus petite que la résistance statique, de façon que l'ajout d'une concentration en électrolyte support égale à celle de l'espèce électroactive peut avoir le même effet sur la diminution de la chute ohmique que l'addition d'une concentration beaucoup plus élevée.

Par contre, lors de la réduction de cations ou de l'oxydation d'anions, la résistance au voisinage de l'électrode augmente. Cependant, en raison de la présence des contre-ions, l'augmentation de la résistance à l'état stationnaire n'est pas aussi importante que sa diminution dans le cas où la réaction électrochimique consomme des espèces neutres (24).

En présence d'un excès d'électrolyte support, la force ionique est importante et elle n'est pas affectée par la distribution d'ions à la surface de l'électrode. La résistance statique et la résistance à l'état stationnaire sont donc égales, et la chute ohmique pour une électrode à disque s'exprime par:

$$i_{\text{dif}} R = \frac{nFDC}{\kappa} \quad [1.11]$$

elle est donc théoriquement indépendante de la taille et de la géométrie de l'ultramicroélectrode. Néanmoins, ces prévisions n'ont pas été vérifiées expérimentalement et les résultats d'études voltampérométriques indiquent que les chutes ohmiques observées sont inférieures aux valeurs prévues (22).

La chute ohmique $i_{\text{dif}}R$ à l'état stationnaire a été calculée dans le cas d'une solution de 0,1M de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ à partir de la conductivité de la solution $\kappa \approx 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ d'une part, et de la valeur moyenne du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive engageant un seul électron, soit $D=2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ d'autre part. On trouve une valeur très faible puisque elle est égale à 0,2 mV.

L'utilisation des UME pour l'analyse électrochimique des solutions aqueuses en absence d'électrolyte support et des solutions non-aqueuses, avec ou sans électrolyte, présente des avantages importants par rapport aux électrodes classiques: même si la solution est très peu conductrice, la résistance à l'état stationnaire est petite et les techniques voltampérométriques deviennent applicables dans des solvants comme l'heptane et le toluène en présence de perchlorate de tétrahexylammonium (25) et dans d'autres solvants comme l'acétonitrile en absence d'électrolyte (22).

1.1.6.5 Absence de convection

Si l'échelle de temps d'une mesure électrochimique est la seconde, les dimensions d'une UME sont beaucoup plus petites que la distance parcourue par diffusion, dans ce laps de temps, par la plupart des espèces dont les coefficients de diffusion dans l'eau sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (26). Pour une UME sphérique, la condition pour que son rayon soit plus petit que la couche de diffusion (état stationnaire) est représentée par $r < (D \cdot t)^{1/2}$, où r est le rayon de l'électrode, D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et t le temps de durée d'un échelon de potentiel. Les valeurs numériques correspondantes dans ce cas sont:

$$r < (10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{s})^{1/2}, \text{ pour } t=1\text{s, ou}$$

$$r < 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Le rayon r d'une UME, de l'ordre du μm , est dans ce cas plus petit que l'épaisseur δ de la couche de diffusion, $r < \delta = \sqrt{Dt}$ et il n'y a donc pratiquement pas de convection à l'électrode.

A une électrode tournante, l'épaisseur de la double couche est donnée par l'équation:

$$\delta_0 = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

Elle diminue avec l'inverse de la racine carrée de ω , et ce d'autant plus que la vitesse de rotation de l'électrode augmente.

A l'état stationnaire, l'électrolyse perturbe la concentration de la solution dans une couche très mince à l'interface de l'électrode dont l'épaisseur est environ 6 fois son rayon à partir de la surface. Pour une UME de $4 \mu\text{m}$ de rayon ceci représente une valeur autour de $24 \mu\text{m}$. Par conséquent, les UME ne sont pratiquement pas affectées par les mouvements du milieu. En fait, la vitesse de rotation d'une électrode tournante doit atteindre 500 rps pour que la valeur de sa densité de courant soit la même que celle d'une UME de $4 \mu\text{m}$ de rayon à l'état stationnaire (27).

I.1.6.6 Conclusions

A l'état stationnaire et en présence d'électrolyte support, les équations des courbes intensité-potentiel obtenues à une UME sont peu différentes de celles obtenues aux électrodes classiques.

Ainsi, pour un système rapide $Ox + ne \rightleftharpoons Red$:

1- l'exposant du rapport D_{Ox}/D_{Red} est égal à 1 à une UME en raison du champ de diffusion sphérique

2- l'écart entre E° et $E_{1/2}$ à une ultramicroélectrode sphérique est double de celui déterminé à une microélectrode classique, pour une réaction électrochimique rapide

3- le critère de Tomes s'exprime par :

$$E_{3/4} - E_{1/4} = 56,4/n \text{ mV} \quad \text{à une UME sphérique}$$

$$E_{3/4} - E_{1/4} = 60,2/n \text{ mV} \quad \text{à une UME à disque}$$

$$E_{3/4} - E_{1/4} = 56,4/n \text{ mV} \quad \text{à une microélectrode classique}$$

Les potentiels normaux, la cinétique des systèmes et les concentrations des espèces mises en jeu sont donc aisément déduits des courbes intensité-potentiel. Mais, comme l'état stationnaire s'établit plus rapidement à une UME, le temps nécessaire pour tracer un voltampérogramme est considérablement réduit.

La faible influence de la chute ohmique permet d'étendre le domaine d'application des études électroanalytiques aux milieux non-aqueux, en présence ainsi qu'en absence d'électrolyte support.

Dans certains cas, la présence d'un sel en grande concentration dans la solution peut perturber considérablement les équilibres lors de l'utilisation des techniques électroanalytiques classiques. L'utilisation des UME permet de s'affranchir de ces problèmes à condition de pouvoir prévoir les effets de l'absence d'électrolyte sur les courants, ce qui sera discuté dans la deuxième partie de ce chapitre.

PARTIE 2

EFFET D'ELECTROLYTE SUR LES COURANTS LIMITES

I.2.1 INTRODUCTION

La mise en application des techniques d'électroanalyse classique exige la présence d'une concentration élevée d'électrolyte support pour réduire la chute ohmique iR et pour que le transport de l'espèce électroactive à l'électrode soit effectué uniquement par diffusion.

Les ultramicroélectrodes permettent d'effectuer des mesures voltampérométriques en absence d'électrolyte support. Dans ce cas, la totalité du courant au sein de la solution est transportée par l'espèce électroactive ionique et par son contre-ion et le courant limite peut être plus important ou moins important que celui en présence d'électrolyte support. On constate que le transport de matière par migration varie selon la nature du processus électrochimique et la charge des espèces mis en jeu. Pour une espèce non chargée, la présence de l'électrolyte ne modifie pas la valeur du courant limite.

Des traces d'impuretés toujours présentes dans les solutions peuvent contribuer au transport du courant par migration et, par conséquent, la condition d'absence totale d'électrolyte n'existe pour ainsi dire pas. Cependant on admet dans ce travail que la concentration des impuretés ioniques dans les solutions est négligeable, aussi bien pour l'étude théorique que pour l'étude expérimentale de l'effet de la migration électrique sur les courants limites que nous appellerons par la suite "effet d'électrolyte".

Les coefficients de diffusion moyens, tels qu'ils ont été utilisés par Lingane et Kolthoff pour interpréter les variations des courants limites (28) ne sont pas considérés dans l'expression qui était généralement adoptée pour évaluer le rapport i/i_d quand nous avons entrepris ce travail (29) :

$$\frac{i}{i_d} = \frac{1}{1 \pm nt_j/z} \quad [I.12]$$

où i_d et i sont respectivement les courants limites en présence et en absence d'électrolyte support, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, z la

charge de l'espèce électroactive en valeur absolue et t son nombre de transport. Dans cette expression, le signe (+) s'applique à l'oxydation d'un cation ou à la réduction d'un anion et le signe (-) à l'oxydation d'un cation ou à la réduction d'un anion.

L'utilisation de cette relation indique que le courant limite de réduction d'un acide tel que HCl, en absence d'électrolyte, est environ 5 fois celui en présence d'électrolyte support, en raison de la différence entre les conductivités ioniques des ions hydrogène et chlorure, respectivement égales à 349,8 et 76,3 $\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{eq}^{-1}$ (29,30).

Le courant limite expérimental observé dans cette étude pour la réduction de HCl à une ultramicroélectrode de platine poli en absence d'électrolyte n'est, comme nous le verrons plus loin, que 2 fois plus grand que celui mesuré en présence d'un excès de sel, et donc très différent du résultat escompté.

La théorie proposée par Amatore et al. (31) pour évaluer les effets de migration à une ultramicroélectrode ne s'applique pas à la réduction des acides forts car les coefficients de diffusion de H^+ et de H_2 sont différents et que le proton doit toujours être associé à un ion monovalent.

Le modèle proposé par Benzakour (32), basé sur l'hypothèse simplificatrice qui admet l'égalité de toutes les mobilités absolues, prévoit dans ce cas un rapport égal à 2.

Pour interpréter ce résultat expérimental, nous avons établi une expression du rapport i/i_d en nous plaçant dans les conditions de l'état stationnaire pour la transformation électrochimique d'espèces ioniques.

Nous proposons également une équation générale pour le rapport des courants limites en absence et en présence d'électrolyte support permettant de prévoir les résultats à une électrode à gouttes de mercure, à une électrode tournante et à une ultramicroélectrode. Ceci nous a permis de démontrer, à partir de nos résultats expérimentaux et de ceux de la littérature, que les UME se comportent comme des électrodes classiques.

En raison de leurs caractéristiques particulières, les ultramicroélectrodes constituent un moyen adéquat pour la vérification expérimentale des modèles proposés.

I.2.2 COURANTS DE DIFFUSION ET DE MIGRATION

Quand la vitesse d'une réaction électrochimique est limitée par le processus de diffusion alors que tous les autres processus, y compris celui de transfert de charge, sont rapides le potentiel de l'électrode de travail est exprimé par la loi de Nernst, même si l'ensemble du système est en déséquilibre, puisqu'un courant traverse l'électrode. Il existe néanmoins un équilibre localisé à l'interface électrode-solution.

D'après Nernst et Brunner (33), une couche de liquide pratiquement stationnaire existe à la surface de l'électrode, même si la solution est agitée, et les substances qui y réagissent par voie électrochimique doivent diffuser à travers cette couche liquide d'épaisseur δ . Ce concept, en fait, ne correspond pas à un modèle réel parce que l'épaisseur de la couche elle-même est fonction de l'agitation ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce qui diffuse (34). Néanmoins ce modèle est souvent adopté pour simplifier les expressions mathématiques.

S'il existe un gradient de concentration pour l'espèce électroactive j , le nombre de moles J_j qui diffuse par seconde à travers une section droite de 1 cm^2 de la couche de diffusion est exprimé par la première loi de Fick à une dimension (voir Annexe II, équation [A.II.38]) :

$$J_j = D_j \frac{dc_j}{dx} \quad \text{mol. cm. s}^{-1} \quad [I.13]$$

où D_j est le coefficient de diffusion de l'espèce j , c_j sa concentration au sein de la solution et x la distance à partir de la surface de l'électrode.

Si en plus il existe un champ électrique dû à la conductibilité limitée de la couche ou aux mouvements des espèces ioniques en solution pour satisfaire la condition d'électroneutralité, il apparaîtra un courant de migration superposé au courant de diffusion. Si la direction de la migration s'oppose à celle de la diffusion, on observe une diminution du courant limite i . Par contre, si les deux directions sont dans le même sens, le courant limite résultant est plus grand que le courant de diffusion.

Pour un électrolyte binaire l'expression du courant de migration i_m est (35):

$$i_m = i(n/z)t_j \quad [I.14]$$

où t_j est le nombre de transport de l'espèce j .

L'ajout dans la solution d'un électrolyte en grand excès dont les ions ne participent pas à la réaction électrochimique élimine pratiquement ce champ électrique et le transport de l'espèce j par migration tend vers zéro.

Quand le potentiel de l'électrode est suffisant pour que la concentration de l'espèce j à la surface de l'électrode soit nulle, la valeur du gradient de concentration est maximale et le courant correspond au courant limite de diffusion.

I.2.3 EVOLUTION DES ETUDES THEORIQUES CONCERNANT LE RAPPORT i/i_d

Les premières expressions du courant limite pour un ion électroactif d'un électrolyte symétrique monovalent apparaissent à partir de 1907 (33).

En 1936, Heyrowsky (36), envisageant l'électrode à gouttes de mercure, a proposé une expression approximative du rapport entre les courants limites en présence et en absence d'électrolyte support pour la réduction d'un cation ou d'un anion :

$$\frac{i}{i_d} = \frac{1}{1 \pm t_j} \quad [I.15]$$

où i_d est le courant de diffusion, t_j le nombre de transport de l'espèce électroactive, i le courant total en absence d'électrolyte et les signes (+) et (-) s'appliquent respectivement à l'anion et au cation.

Le courant total i s'exprime par:

$$i = i_{\text{diffusion}} \pm i_{\text{migration}} = i_d \pm i_m \quad [I.16]$$

où le signe (+) signifie que les flux de diffusion et de migration ont le même sens et le signe (-) indique que les flux ont des sens opposés.

L'expression [I.15] a été ensuite modifiée (37) et celle obtenue par Lingane et Kolthoff (28) pour l'électrode à gouttes de mercure est la suivante:

$$\frac{i}{i_d} = \left(\frac{D_{sel}}{D_j} \right)^{1/2} \frac{1}{1 \pm t_j} \quad [I.17]$$

où $D_{sel} = \frac{RT}{F^2} \frac{(|z_1|+|z_2|)}{|z_1 z_2|} \frac{\lambda^{\circ_1} \lambda^{\circ_2}}{(\lambda^{\circ_1} + \lambda^{\circ_2})}$, cf. annexe II, équation [A.II.41]

et $D_j = \frac{RT \lambda^{\circ}}{|z_j| F^2}$, cf. annexe II, équation [A.II.52].

Une expression équivalente à celle-ci peut être obtenue, pour un électrolyte binaire, à partir des expressions du courant limite proposées par Levich (38) pour l'électrode à disque tournante.

Vu l'impossibilité d'obtenir une solution mathématiquement exacte et générale pour les expressions des flux par migration et par diffusion, sauf dans le cas d'un électrolyte binaire dont l'ion électroactif se réduit ou s'oxyde en une espèce neutre, le rapport i/i_d a été étudié par plusieurs auteurs dans des conditions simplificatrices bien précises (39-42).

Pour les ultramicroélectrodes, comme la dimension de la double couche est du même ordre de grandeur que la taille de l'électrode, le problème est plus complexe car la condition d'électroneutralité dans la couche de diffusion n'est pas toujours satisfaite.

Les systèmes d'équations mathématiques permettant un évaluation des courants de diffusion et de migration nécessitent un traitement numérique complexe de la diffusion non-linéaire pour l'évaluation des résultats. Oldham (24) et Amatore et al. (31) avec l'intensification de l'usage des ordinateurs, ont récemment proposé des solutions pour ces équations dans certaines conditions.

Quand nous avons abordé cette étude le problème qui se posait était donc d'établir des expressions simples et aussi générales que possible pour pouvoir prévoir l'influence de la présence ou de l'absence d'électrolyte support sur le comportement des systèmes électrochimiques à une ultramicroélectrode.

I.2.4 NOUVELLES EXPRESSIONS PROPOSEES POUR ESTIMER LE RAPPORT i/i_d

I.2.4.1 Cas général

Pour un électrolyte binaire comprenant un seul ion électroactif j et un contre-ion k le courant de migration i_m° en absence totale d'électrolyte support est exprimé par (29) :

$$i_m^\circ = i \frac{n}{z_j} \cdot t_j^\circ \quad [I.18]$$

où l'exposant ($^\circ$) indique l'absence d'électrolyte, t_j° et z_j sont respectivement le nombre de transport et la charge de l'espèce j prise en valeur absolue, et n est le nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction électrochimique. Dans ce cas le courant limite global i est exprimé par:

$$i = i_d^\circ \pm i_m^\circ \quad [I.19]$$

où i_d° représente le courant de diffusion en absence d'électrolyte

Le nombre de transport t_j° de l'ion électroactif peut être calculé à partir des valeurs des conductivités équivalentes limites des ions,

$$t_j^\circ = c_j z_j \lambda_j^\circ / (c_j z_j \lambda_j^\circ + c_k z_k \lambda_k^\circ) \quad [I.20]$$

Ceci constitue une approche approximative parce que t_j° est calculé au sein de la solution et non pas dans la couche de diffusion. Cette expression est rigoureuse si le produit de la réaction électrochimique est une espèce électriquement neutre. Dans ce dernier cas le nombre de transport et le coefficient de diffusion D_j° en absence d'électrolyte indifférent sont constants et ont les mêmes valeurs dans la solution et dans la couche de diffusion.

Si un grand excès d'électrolyte indifférent est présent en solution, l'espèce électroactive arrive à l'électrode essentiellement par diffusion et le courant limite i_l est pratiquement égal au courant de diffusion i_d . Par ailleurs, la force ionique étant élevée, il est possible de calculer le coefficient de diffusion D_{ion} à partir de sa conductivité équivalente limite,

$$D_{ion} = \frac{RT \lambda^\circ}{|z_j| F^2}$$

Pour une ultramicroélectrode à disque, en présence d'électrolyte, le courant limite de diffusion à l'état stationnaire est donné par :

$$i_d = 4nFrD_{ion}C \sim i_l \quad [1.21]$$

où r est le rayon de l'électrode, F le Faraday, D_{ion} le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en présence d'un excès d'électrolyte support et C est sa concentration au sein de la solution.

En absence d'électrolyte, le courant de diffusion à une ultramicroélectrode peut être exprimé par :

$$i^{\circ}_d = 4nFrD^*C \quad [1.22]$$

$$\text{où } D^* = \frac{RT}{F^2} \frac{(z_+|+|z_-|)}{|z_+z_-|} \frac{\lambda^{\circ}_+ \lambda^{\circ}_-}{(\lambda^{\circ}_+ + \lambda^{\circ}_-)},$$

λ°_+ et λ°_- sont respectivement les conductivités équivalentes limites du cation et de l'anion présents dans la solution et z_+ et z_- leurs charges.

Les expressions [1.21] et [1.22] peuvent être représentées par:

$$i_d = KnD_{ion} \quad [1.23]$$

et

$$i^{\circ}_d = KnD^* \quad [1.24]$$

En substituant les valeurs de i°_m et de i°_d dans l'expression [1.19] par celles des équations [1.18] et [1.24] respectivement on trouve :

$$i = KnD^* \pm i \frac{n}{z_j} t^{\circ}_j \quad \text{qui peut être écrit sous la forme :}$$

$$i = KnD^* / (1 \pm \frac{n}{z_j} \cdot t^{\circ}_j) \quad [1.25]$$

Si l'on divise membre à membre l'équation [1.25] par l'équation [1.23] on aboutit alors à la relation :

$$\frac{i}{i_d} = (KnD^* / KnD_{ion}) / [1 \pm \frac{n}{z_j} \cdot t^{\circ}_j] \quad [1.26]$$

Pour montrer l'importance de la conductivité ionique dans ce rapport, nous avons exprimé D_{ion} , D^* et t_j^o en fonction de λ^o et z . Par simplicité on prend:

$$t_j^o = t^o = c_+ z_+ \lambda^o_+ / (c_+ z_+ \lambda^o_+ + c_- z_- \lambda^o_-)$$

pour un cation électroactif, et :

$$t_j^o = t^o = c_- z_- \lambda^o_- / (c_+ z_+ \lambda^o_+ + c_- z_- \lambda^o_-)$$

pour un anion électroactif.

Pour la réaction électrochimique d'un cation à une ultramicroélectrode l'expression [1.26] devient donc :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{z_+}{|z_-|} + 1 \right] \cdot \left[\frac{\lambda^o_+}{\lambda^o_-} \left(1 \pm \frac{n}{z_+} \right) + 1 \right]^{-1} \quad [1.27]$$

où dans le deuxième facteur à droite, le signe (+) s'applique à l'oxydation d'un cation et le signe (-) à sa réduction.

Pour un anion, l'équation correspondante est :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{|z_-|}{z_+} + 1 \right] \cdot \left[\frac{\lambda^o_-}{\lambda^o_+} \left(1 \pm \frac{n}{|z_-|} \right) + 1 \right]^{-1} \quad [1.28]$$

où dans le deuxième facteur à droite, le signe (+) s'applique à la réduction de l'anion et le signe (-) à son oxydation.

Avant d'envisager la solution particulière de l'équation s'appliquant à la réduction du proton à une ultramicroélectrode de platine il est important de voir quelles sont les expressions correspondantes aux, électrodes classiques, à gouttes de mercure et à disque tournant .

Pour la première électrode, l'équation du courant limite s'exprime par (43) :

$$i_d = K' n (D_{ion})^{1/2} \quad \text{où} \quad K' = 708 C m^{2/3} \tau^{1/6}$$

et pour la deuxième électrode, l'équation du courant limite peut être écrite sous la forme (44) :

$$i_d = K'' n (D_{ion})^{2/3} \quad \text{où} \quad K'' = 0,62 F A C \omega^{1/2} \gamma^{-1/6}$$

Si l'on admet que les valeurs des constantes de proportionnalité K' et K'' ne varient pratiquement pas avec l'ajout d'électrolyte support (45) pour les concentrations en espèce électroactive habituellement utilisées en électroanalyse ($10^{-3}M$), les courants limites pour ces électrodes classiques peuvent être exprimés en absence d'électrolyte respectivement par :

$$i^{\circ}_d = K' n (D^*)^{1/2} \quad \text{et} \quad i^{\circ}_d = K'' n (D^*)^{2/3}$$

des expressions analogues à celle obtenue pour une UME peuvent donc être établies, soit :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}_-} + 1 \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{z_+}{|z_-|} + 1 \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}_-} \left(1 \pm \frac{n}{z_+} \right) + 1 \right]^{-1} \quad [I.29]$$

pour l'électrode à gouttes de mercure et

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}_-} + 1 \right]^{1/3} \cdot \left[\frac{z_+}{|z_-|} + 1 \right]^{2/3} \cdot \left[\frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}_-} \left(1 \pm \frac{n}{z_+} \right) + 1 \right]^{-1} \quad [I.30]$$

pour l'électrode tournante à disque.

La comparaison de ces équations montre que l'expression générale pour un cation est donc :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}_-} + 1 \right]^{1-v} \cdot \left[\frac{z_+}{|z_-|} + 1 \right]^v \cdot \left[\frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}_-} \left(1 \pm \frac{n}{z_+} \right) + 1 \right]^{-1} \quad [I.31]$$

Dans cette expression générale, $v=1/2$ pour l'électrode à gouttes de mercure, $v=2/3$ pour l'électrode tournante à disque et $v=1$ pour l'ultramicroélectrode.

Pour la réaction électrochimique d'un anion l'expression correspondante est:

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{\lambda^{\circ}_-}{\lambda^{\circ}_+} + 1 \right]^{1-v} \cdot \left[\frac{|z_-|}{z_+} + 1 \right]^v \cdot \left[\frac{\lambda^{\circ}_-}{\lambda^{\circ}_+} \left(1 \pm \frac{n}{|z_-|} \right) + 1 \right]^{-1} \quad [I.32]$$

Ces expressions permettent en principe de comparer les résultats obtenus aux différentes électrodes et montrent que les ultramicroélectrodes donnent des informations équivalentes à celles des électrodes classiques.

1.2.4.2 Rapport $\frac{i}{i_d}$ pour la réduction des acides

A une UME, l'expression [1.28] peut être généralisée pour les acides anioniques (HA^-) et cationiques (H^+ et BH^+) :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{z_a}{z_{ci}} + 1 \right] \cdot \left[\frac{\lambda_a^0}{\lambda_{ci}^0} \left(1 \pm \frac{n}{z_a} \right) + 1 \right]^{-1} \quad [1.33]$$

où les charges z_a et z_{ci} , prises en valeur absolue, se rapportent respectivement à l'espèce ionique acide, cationique ou anionique, et à son contre-ion. Le signe (-) dans le deuxième facteur à droite s'applique à l'acide cationique et le signe (+) à l'acide anionique.

Dans le cas de la réduction du proton et des acides cationiques à une ultramicroélectrode de platine ($n=1$, $z=1$ et $v=1$), l'expression [1.27] devient rigoureuse puisque le produit de la réaction, H_2 , étant moléculaire, ne participe pas au transport du courant et le nombre de transport calculé à partir de l'expression [1.20] n'est plus approximatif. De plus elle devient beaucoup plus simple :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{1}{|z|} + 1 \right] \quad [1.34]$$

Ce rapport théorique ne dépend donc que de la charge de l'anion associé et il est indépendant de sa taille qui peut varier considérablement d'un acide à l'autre. Cependant, en raison des hypothèses faites pour sa dérivation, elle n'est rigoureusement valable qu'à une concentration d'acide à dilution infinie.

La formule [1.34] est en accord avec les prévisions théoriques de Vetter concernant la réduction du proton (46) basées sur les équations de transport de matière qui tiennent compte de la variation du potentiel dans la couche de diffusion.

Ceci permet de prévoir, par exemple, un rapport de 1,5 pour la réduction des ions H^+ de l'acide sulfurique à une UME ce qui sera vérifié expérimentalement au chapitre suivant.

Le rapport i/i_d , relatif à un acide cationique monovalent pour une électrode à gouttes de mercure et pour une électrode tournante peut être exprimé en fonction des charges et des conductivités équivalentes limites à partir des relations [I.29] et [I.30] :

$$i/i_d = \left[\frac{\lambda^{\circ+}}{\lambda^{\circ-}} + 1 \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{|z_-|} + 1 \right]^{1/2} \quad \text{électrode à gouttes de mercure} \quad [I.35]$$

$$i/i_d = \left[\frac{\lambda^{\circ+}}{\lambda^{\circ-}} + 1 \right]^{1/3} \cdot \left[\frac{1}{|z_-|} + 1 \right]^{2/3} \quad \text{électrode tournante} \quad [I.36]$$

Le troisième terme de l'équation générale est donc éliminé, $n/|z_-|$ étant égal à 1.

I.2.5 EXALTATION DES COURANTS DE MIGRATION

Ce phénomène a été mis en évidence en 1936 par Kemula et Michalski qui avaient constaté par polarographie une amplification du courant limite de réduction des cations alcalins par la réduction préalable d'oxygène en solution. Heyrowsky et Bures ont, la même année, quantifié cet effet lors de leur étude sur la détermination simultanée de la concentration en sodium et en potassium dans le sérum sanguin (47). Lingane et Kolthoff, en 1939, ont montré que la vague polarographique des ions K^+ pouvait être exaltée par la réduction préalable de Tl^+ (28).

Depuis, en raison de la présence d'un excès d'électrolyte indifférent dans les expériences d'électrochimie, ce phénomène est resté dans l'oubli et on ne dispose pas d'autres résultats expérimentaux. Même les études théoriques récentes de Karkhats (48) sur ce sujet portent sur les expériences de la décennie 1930-1940.

Comme l'utilisation des UME permet la caractérisation des solutions en absence d'électrolyte indifférent, ces effets d'exaltation reprennent toute leur importance et nous allons examiner plus en détail dans ce qui suit l'exaltation des courants de migration lorsque l'on est en présence d'au moins deux espèces électroactives.

1.2.5.1. Analyse du phénomène d'exaltation du courant limite d'un ion par une molécule

Pour fixer les idées nous allons examiner l'exemple qui a été le plus étudié dans la littérature tant expérimentalement que d'une façon théorique : l'exaltation du courant des ions alcalins par la présence d'oxygène.

Si l'on considère la réduction électrochimique de NaCl, lorsque celle-ci est précédée par la réduction de l'oxygène dissous, les réactions électrochimiques qui ont lieu sont les suivantes (48) :



En présence d'électrolyte indifférent, la courbe intensité-potentiel relative au mélange est égale à la somme des courbes individuelles. Par contre, en absence d'électrolyte, on s'attend à ce que le courant limite de O_2 reste inchangé puisqu'il correspond à la transformation d'une espèce moléculaire, qui ne peut que diffuser vers l'électrode, tandis que le courant limite de Na^+ sera exalté puisque les ions Na^+ participent par migration au transport de courant nécessaire à la fois pour la réduction de l'oxygène et à leur propre réduction (figure I.1).

En l'absence d'oxygène, quand on se trouve à un potentiel suffisamment négatif, on atteint le courant limite de réduction des ions Na^+ , i_{l1} , qui est donné par l'expression générale :

$$i_{l1} = i_{d1\text{Na}^+} + i_{m1\text{Na}^+} \quad [1.39]$$

De même, en présence d'oxygène, le courant limite exalté de la vague de réduction des ions Na^+ , est donné par une expression analogue :

$$i_{l2} = i_{d1\text{Na}^+} + i_{m2\text{Na}^+} \quad [1.40]$$

où le courant de diffusion des ions Na^+ reste inchangé puisque leur concentration en solution demeure constante.

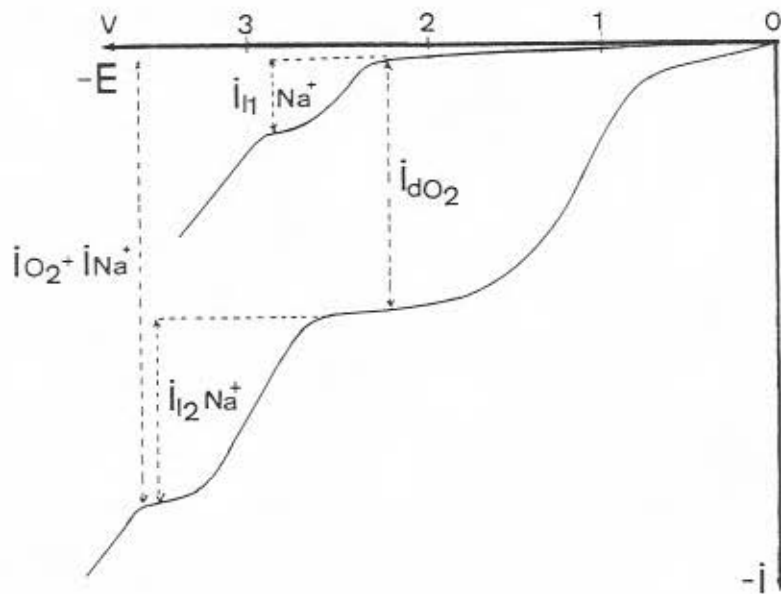


Figure 1.1 Réduction de l'ion sodium 1mM à une électrode à gouttes de mercure en absence et en présence d'oxygène (47).

Le courant d'exaltation, i_{exal} , est exprimé par la différence entre i_{l2} et i_{l1} :

$$i_{\text{exal}} = i_{l2} - i_{l1} = i_{m2\text{Na}^+} - i_{m1\text{Na}^+} \quad [1.41]$$

Si l'on admet que le nombre de transport de Na^+ est le même au sein de la solution et dans la couche de diffusion nous avons successivement :

$$i_{m1\text{Na}^+} = i_{l1} \cdot t_{1\text{Na}^+} \quad [1.42]$$

et

$$i_{m2\text{Na}^+} = (i_{l2\text{Na}^+} + i_{d\text{O}_2}) t_{2\text{Na}^+} \quad [1.43]$$

puisque le courant de migration d'une espèce est égal au courant total d'électrolyse multiplié par son nombre de transport. Dans les équations [1.42] et [1.43], t_{1Na^+} et t_{2Na^+} sont respectivement les nombres de transport de Na^+ en absence et en présence d'oxygène et i_{dO_2} la hauteur de la vague de réduction de l'oxygène.

La réduction électrochimique de l'oxygène, qui est une molécule, conduit à la formation de HO^- au niveau de l'électrode. Dans tous les calculs adoptés jusqu'à présent, on a admis l'égalité des nombres de transport dans la couche de diffusion et dans la solution. Cela nous conduit donc à ne pas prendre en compte le rôle des ions HO^- dans le transport de courant. Il en résulte que :

$$t_{1Na^+} = t_{2Na^+} = t_{Na^+}$$

et

$$i_{exal} = (i_{l2Na^+} + i_{dO_2}) t_{Na^+} - i_{l1} \cdot t_{Na^+} \quad [1.44]$$

$$i_{exal} = (i_{l2} - i_{l1}) t_{Na^+} + i_{dO_2} \cdot t_{Na^+}$$

$$i_{exal} = i_{exal} t_{Na^+} + i_{dO_2} t_{Na^+}$$

donc,

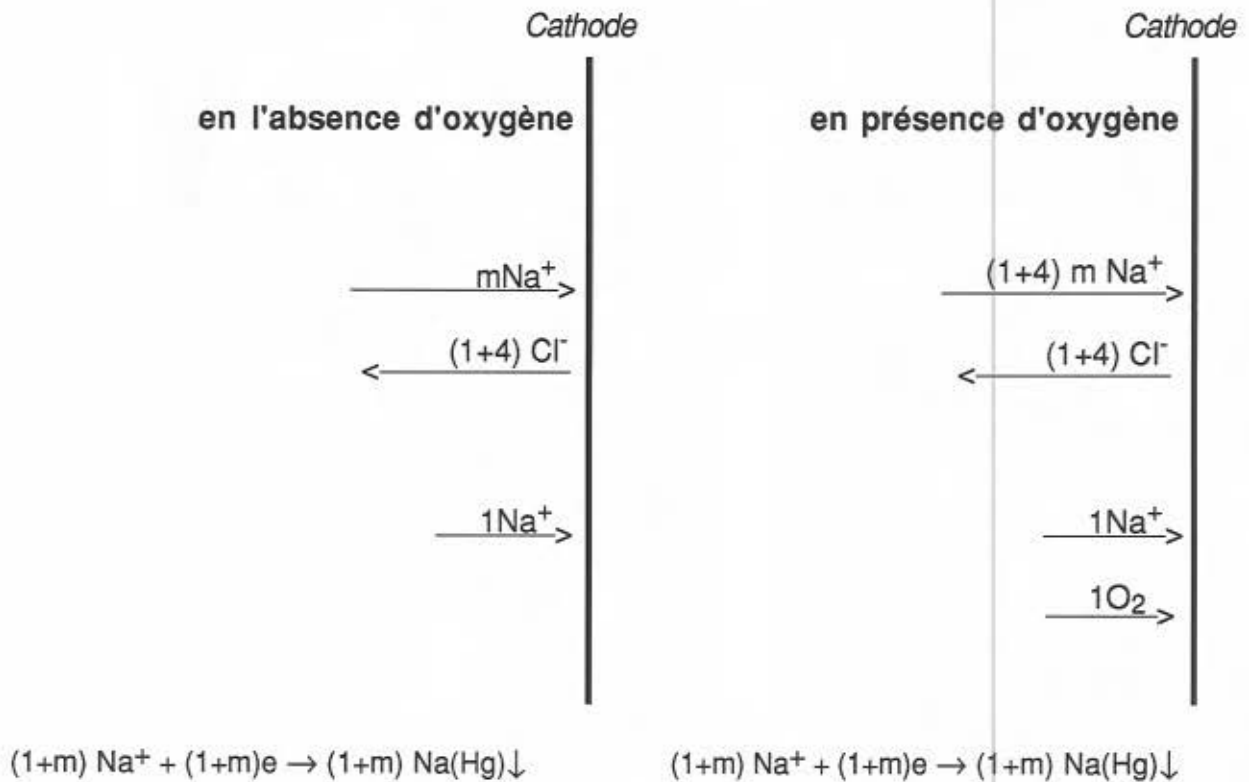
$$i_{exal} = i_{dO_2} [t_{Na^+} / (1 - t_{Na^+})] = i_{dO_2} (\lambda_{Na^+}^{\circ} / \lambda_{Cl^-}^{\circ}) \quad [1.45]$$

En adoptant les hypothèses précédentes, le courant d'exaltation des ions Na^+ serait donc indépendant de la concentration de cet ion en solution et il ne dépendrait que de la quantité d'oxygène dissous et du nombre de transport de Na^+ .

REMARQUE :

On peut arriver très rapidement au même résultat en utilisant la représentation schématique proposée par Benzakour (32)

Supposons que les concentrations des espèces en solution et les coefficients de diffusion soient tels que l'on ait un ion Na^+ et une molécule d'oxygène qui arrivent à la cathode par diffusion par unité de temps :



En absence d'oxygène $m\text{Na}^+$ et 1Cl^- vont se déplacer par migration pour assurer la réduction de l'ion sodium qui arrive par diffusion étant donné que les $m\text{Na}^+$ qui migrent transportent le courant nécessaire à leur propre réduction. Le facteur m représente le rapport des mobilités (ou des conductivités équivalentes limites) entre les ions Na^+ et Cl^- . Le courant limite de réduction de Na^+ est proportionnel à $(1+m)$.

$$i_{l1} = i_{d\text{Na}^+} + i_{m1\text{Na}^+}$$

$$i_{l1} = k(1) + k(m) = k(1+m)$$

En présence d'oxygène, le courant de migration de Na^+ et Cl^- va être multiplié par un facteur 5 étant donné que ce sont ces deux ions qui vont transporter le courant exigé pour la réduction de l'oxygène moléculaire qui nécessite 4 électrons.

$$i_{l2} = k(1+5m)$$

On obtient alors :

$$i_{\text{exal}} = i_{l2} - i_{l1} = k_4 m$$

$$\text{et, comme } k_4 = i_{dO_2} \text{ et } m = \lambda_{Na^+}^{\circ} / \lambda_{Cl^-}^{\circ}$$

$$i_{\text{exal}} = i_{dO_2} (\lambda_{Na^+}^{\circ} / \lambda_{Cl^-}^{\circ})$$

Si l'on compare maintenant les résultats expérimentaux avec les prévisions théoriques on constate que l'exaltation calculée est exagérée, de l'ordre de 30% d'après les expériences de Lingane et Kolthoff (28) sur le mélange $K^+ + O_2$. Ces auteurs ont suggéré de faire intervenir les ions OH^- qui sont produits à l'électrode selon la réaction [1.37] et qui participent donc au transport du courant dans la couche de diffusion. Le nombre de transport de Na^+ se trouverait ainsi réduit et le courant d'exaltation aussi.

L'étude plus récente de Karkhats (48), qui est purement théorique, aboutit au même résultat que celui que donnait Von Stockelberg dès 1939 (49) et qui suggérait de tenir compte du nombre de transport de l'ion alcalin non pas dans $NaCl$ mais dans $NaOH$ pour calculer l'effet d'exaltation, soit :

$$i_{\text{exal}} = i_{dO_2} (\lambda_{Na^+}^{\circ} / \lambda_{HO^-}^{\circ}) \quad [1.46]$$

L'utilisation de cette formule aboutirait selon Kolthoff, qui a comparé plusieurs résultats expérimentaux, à une correction excessive. Le nombre de transport effectif de l'ion sodium serait intermédiaire et dépendrait des concentrations relatives de l'oxygène et du cation réductible.

1.2.5.2. Phénomène d'exaltation du courant limite d'un ion par une autre espèce ionique

Le phénomène d'accroissement de la vague de réduction des ions K^+ par la décharge préalable de Tl^+ , mise en évidence et qualifiée d'exaltation par Lingane et Kolthoff, n'en est pas un à notre avis. Il s'agit plutôt d'un effet d'électrolyte qui sera discuté dans le chapitre suivant où l'on envisage la transformation électrochimique de deux espèces en solution.

I.2.5.3. Objectifs poursuivis au cours de ce travail

Lors des études en absence d'électrolyte indifférent, il est primordial de maîtriser les effets d'exaltation du courant de migration qui constituent une extension des effets d'électrolyte dès que l'on se trouve en présence de deux espèces électroactives en solution. Au cours de la partie expérimentale consacrée aux effets de migration sur le proton, nous allons montrer que le phénomène de migration peut avoir comme conséquence aussi bien l'augmentation des hauteurs des vagues électrochimiques que leur diminution, jusqu'à disparition complète dans certains cas.

Nous allons essayer de prévoir dans quelles circonstances on doit s'attendre ou pas à la manifestation d'un effet d'exaltation.

Par ailleurs, on pense que ces effets pourraient être mis à profit pour l'analyse de traces de produits ioniques par addition d'espèces moléculaires en grande concentration.

Nous avons vu, d'après la littérature, que l'on doit s'attendre à une exaltation du courant de migration d'une espèce ionique lorsque la transformation électrochimique de celle-ci est précédée par la transformation d'une espèce moléculaire. Si l'on envisage les traitements simples de Heyrowsky ou de Benzakour, rien ne s'oppose à ce que ce phénomène ait lieu quand la transformation de l'espèce moléculaire suit celle de l'espèce ionique. Le résultat serait moins spectaculaire puisqu'il devrait se traduire par le doublement de la vague de l'espèce moléculaire. Cette hypothèse sera vérifiée au cours de l'étude expérimentale de la réduction du mélange $Fc^{++} + AcOH$ dans le mélange eau-acétonitrile.

CHAPITRE II

EFFETS DE MIGRATION SUR LA REDUCTION DES ACIDES A UNE UME DE PLATINE DANS L'EAU ET DANS L'ACETONITRILE

PARTIE 1 - PRESENCE D'UNE SEULE ESPECE
ELECTROACTIVE

PARTIE 2 - PRESENCE DE DEUX ESPECES
ELECTROACTIVES DONT AU MOINS UN
ACIDE. PHENOMENES D'EXALTATION

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la vérification expérimentale des hypothèses que nous venons de formuler au sujet des effets de migration sur les courants limites dans le cas de la réduction des acides.

On examinera donc en premier lieu le comportement des acides forts dans l'eau.

A priori, les règles énoncées devraient pouvoir s'appliquer également aux acides chargés tels BH^+ ou HA^- . Compte tenu de l'étendue restreinte du domaine d'électroactivité de l'eau en réduction, cet aspect sera analysé dans l'acétonitrile.

Il est primordial de savoir à partir de quel moment intervient le phénomène de migration pour un acide moléculaire HA partiellement dissocié. La quantité d'ions H^+ libérés est directement liée au pK_a de l'acide et à sa concentration C_0 . Il importe de préciser dans quelle mesure l'effet de migration sur les courants limites peut être utilisé pour caractériser son degré de dissociation. Cette démarche nous a conduit à examiner le cas de l'acide acétique dans l'eau et celui d'autres acides faibles dans l'acétonitrile.

Nous examinerons en premier lieu l'influence des effets de migration sur les courants limites dans le cas où une seule espèce est présente en solution.

Nous présentons nos résultats dans l'eau, puis dans l'acétonitrile.

Le cas des mélanges de solutés est ensuite envisagé dans le cadre des études consacrées aux phénomènes d'exaltation.

Enfin, il est important pour l'analyste de savoir si le fait d'opérer en absence d'électrolyte à une ultramicroélectrode modifiée ou non l'équation des courbes intensité-potentiel, et si en particulier on retrouve les valeurs de potentiel $E_{1/2}$ déterminées à une microélectrode en présence de sel.

PARTIE I

PRESENCE D'UNE SEULE ESPECE EN SOLUTION

II.1.1 REDUCTION DES ACIDES EN SOLUTION AQUEUSE

II.1.1.1 etudes préliminaires :
 contrôle des ultramicroélectrodes

Avant d'envisager la vérification expérimentale des résultats théoriques concernant l'influence de la migration sur les courants limites relatifs aux solutions d'acides forts, il convient d'examiner au préalable le bon fonctionnement des ultramicroélectrodes utilisées. On se sert de la courbe intensité-potential relative au ferrocène dans l'acétonitrile pour déterminer le rayon apparent des électrodes en appliquant la formule du courant limite de diffusion à une ultramicroélectrode à disque (section I.1.4.4).

$$i = 4nFDc_r$$

avec le coefficient de diffusion du ferrocène dans l'acétonitrile anhydre égal à $2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C (22). Les estimations de rayon effectuées sur des électrodes EGG et Tacussel donnent respectivement $0,6 \mu\text{m}$ pour la première et $4,6 \mu\text{m}$ pour la seconde.

Il est souvent utile de pouvoir disposer dans le milieu étudié d'un étalon interne qui permette de confirmer le bon fonctionnement de l'ultramicroélectrode. Notre choix s'est porté sur l'hydroquinone, H_2Q , qui s'oxyde dans l'eau en quinone, Q, avec échange de deux électrons (figure II.1).

La courbe intensité-potential est bien définie. Elle est pratiquement la même en présence et en absence d'électrolyte indifférent (KNO_3) ce qui indique la très faible valeur des chutes ohmiques même sans ajout d'espèce ionique. Le courant limite est proportionnel à la concentration et obéit à la relation :

$$i_{d\text{H}_2\text{Q}} = 4 \times 2FD_{\text{H}_2\text{Q}}C_r$$

où $D_{\text{H}_2\text{Q}} = 7,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (50) est le coefficient de diffusion de l'hydroquinone, C sa concentration et r le rayon de l'électrode (figure II.2). On a pu ainsi confirmer les mesures de r réalisées dans l'acétonitrile.

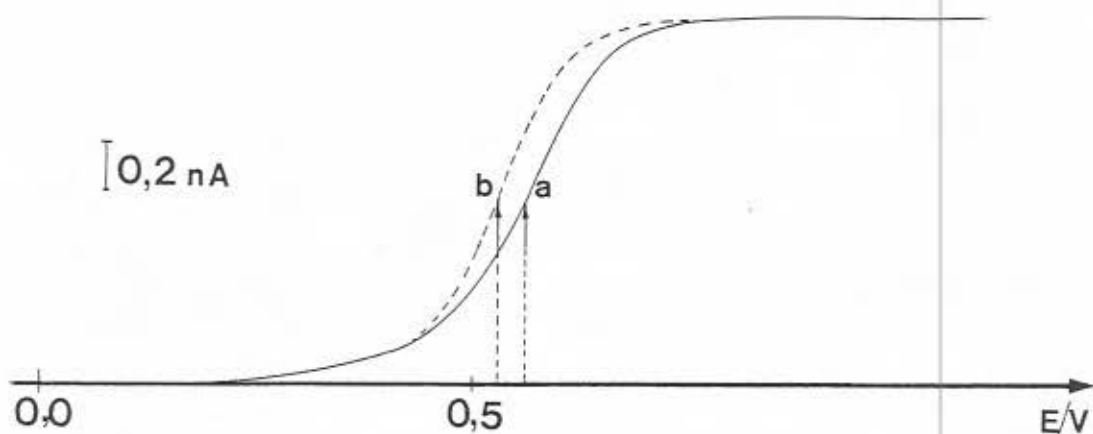


Figure II.1 Courbe intensité-potential de l'oxydation de H_2Q 1mM en absence (a) et en présence (b) de KNO_3 0,1M. Ultramicroélectrode de platine de $0,6 \mu\text{m}$. Les potentiels de demi-vague indiqués sont respectivement de $0,565 \text{ V}$ (a) et de $0,525 \text{ V}$ (b) par rapport à l'ECS.

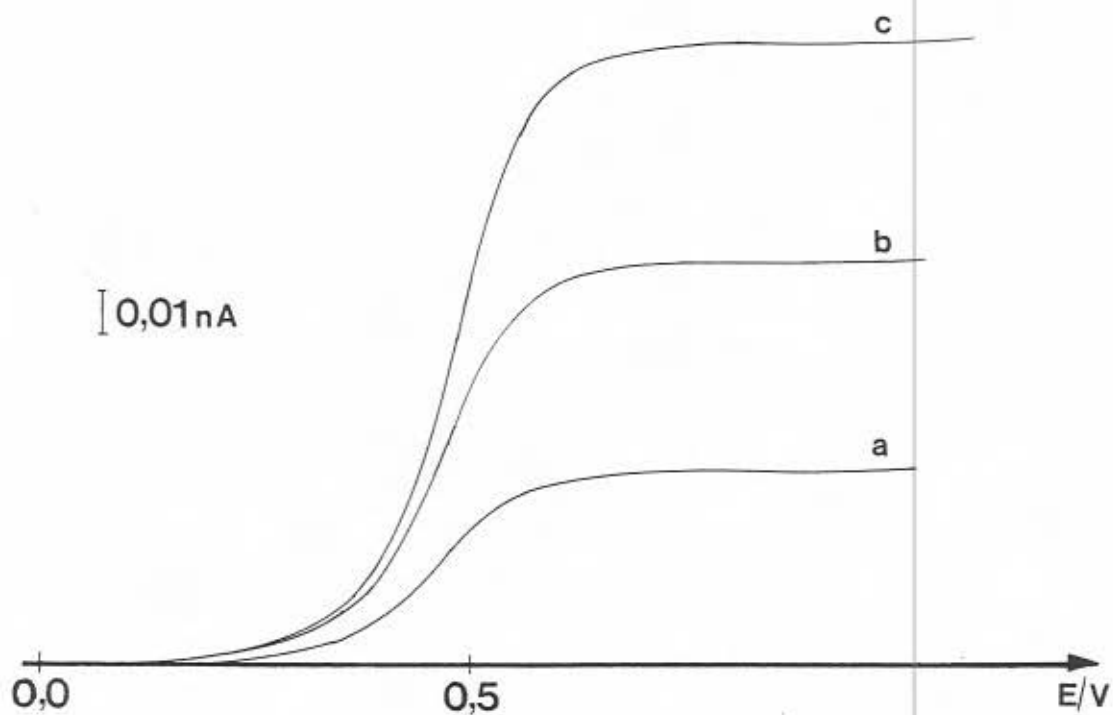


Figure II.2 Variation du courant limite avec la concentration de H_2Q en présence de KNO_3 0,1M. (a) $2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$, (b) $5,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ et (c) $8,6 \times 10^{-4} \text{ M}$. UME de platine de $0,6 \mu\text{m}$.

II.1.1.2 Caractéristiques des courbes intensité-potentiel d'un acide fort en absence d'électrolyte

Avant d'effectuer des comparaisons entre deux milieux l'un comportant un électrolyte et l'autre pas, il est important d'examiner la validité des courbes voltampérométriques relatives aux acides à une ultramicroélectrode, en particulier en absence d'électrolyte. Nous avons donc étudié la reproductibilité des mesures de courant, l'influence de la vitesse de balayage en potentiel, l'effet de la température ainsi que celui de la concentration, dans le cas de l'acide chlorhydrique.

II.1.1.2.1 Reproductibilité et température

Une série de 8 mesures a été effectuée avec l'ultramicroélectrode de $0,6 \mu\text{m}$ de rayon en se plaçant à $-0,700 \text{ V/ECS}$, la vitesse de balayage étant fixée à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

TABLEAU II.1

| essai | i (nA) | i ² |
|-------|--------------------------|-----------------------------|
| 1 | 4,02 | 16,16 |
| 2 | 3,96 | 15,68 |
| 3 | 3,98 | 15,84 |
| 4 | 3,96 | 15,68 |
| 5 | 3,90 | 15,21 |
| 6 | 3,94 | 15,52 |
| 7 | 3,94 | 15,52 |
| 8 | 3,92 | 15,36 |
| n = 8 | $\sum_{n=1}^n i = 31,62$ | $\sum_{n=1}^n i^2 = 124,98$ |

Reproductibilité du courant limite à $-0,700\text{V/ECS}$, en absence d'électrolyte support, pour HCl 1mM à une ultramicroélectrode à disque en platine de rayon= $0,6 \mu\text{m}$. Vitesse de balayage $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Variance= $[(\sum_{n=1}^n i)^2 - \sum_{n=1}^n i^2/n]/(n-1)=1,36 \times 10^{-3}$, $S = \sqrt{\text{Variance}}=0,037$,

Coefficient de variation= $S/i_{\text{moyen}} \cdot 100=0,93\%$

Les résultats rassemblés dans le tableau II.1 sont satisfaisants dans la mesure où la variance calculée est égale à $1,36 \times 10^{-3}$ et l'écart type est de 0,037, soit 0,93%. Les 4 mesures réalisées en présence d'électrolyte, KNO_3 0,1M, dans les mêmes conditions, sont fiables. Il est donc possible d'effectuer des comparaisons en absence puis en présence d'électrolyte dans de bonnes conditions.

Les effets de la température ont été analysés dans le cas de HCl 1mM en présence puis en absence de KNO_3 0,1M. Une variation de 3% par degré a été observée. Elle est donc du même ordre que celle observée sur les valeurs de la conductivité des espèces ioniques.

II.1.1.2.2 Vitesse de balayage des potentiels et agitation des solutions

Comme on l'a déjà mentionné, en présence d'électrolyte, il est possible avec les ultramicroélectrodes d'effectuer des balayages en potentiel beaucoup plus rapides qu'avec une microélectrode classique. Ceci a été montré par Benzakour dans le cas des iodures en milieu CH_3CN et DMSO (32). En absence et en présence d'électrolyte, nous avons fixé la valeur de la vitesse de balayage à $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Des essais à des valeurs plus élevées, $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ font apparaître, au niveau de la courbe retour, des phénomènes d'hystérésis que nous n'avons pas cherché à analyser.

En ce qui concerne l'agitation des solutions, en présence de sel, on observe une variation des courants limites de 5% au maximum lorsque l'on passe d'une solution au repos à une solution agitée. Des variations du même ordre de grandeur sont observées en absence d'électrolyte.

Toutes les mesures ont été réalisées dans des solutions non agitées.

II.1.1.3 Equation des courbes intensite-potentiel

II.1.1.3.1 Rappel des travaux antérieurs

Les travaux portant sur la réduction de l'ion hydrogène sont nombreux et mettent en jeu plusieurs techniques d'analyse électrochimique et plusieurs types d'électrodes.

Dès 1904, Brunner (40,51) met en évidence le courant limite de diffusion du proton à une électrode de platine platiné.

Fresenius (40,52) en 1912 utilise une cathode tournante de platine platiné de faible surface pour réduire des solutions diluées d'acide chlorhydrique en présence de KCl. Il remarque pour la première fois la proportionnalité du courant limite de diffusion avec la concentration.

Laitinen et Kolthoff (53) constatent en 1945 que les phénomènes d'adsorption d'hydrogène moléculaire formé à l'électrode limitent la proportionnalité des courants avec la concentration en acide. Ils mettent également en évidence la différence de comportement entre les acides chlorhydrique et acétique par suite de la grande différence existant entre les coefficients de diffusion du proton et de la molécule d'acide acétique.

En 1957, Coupez (54) établit l'équation des courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné, en absence d'hydrogène.

Dans son travail de 1961 relatif à la théorie de la chronopotentiométrie, Lingane (55) montre qu'il ne peut y avoir accumulation de H_2 à l'électrode pour les solutions diluées en acide ($10^{-3}M$) car la solubilité de l'hydrogène moléculaire à $25^\circ C$ est égale à $7,5 \times 10^{-4}M$, valeur supérieure à la quantité $5 \times 10^{-4}M$ qui résulterait de la réduction de $10^{-3}M$ en proton. Il mentionne également la grande solubilité de l'hydrogène dans le platine.

Selon Bockris et Reddy (56) le processus déterminant la vitesse de la réaction sur platine poli est la désorption de l'hydrogène du métal et, pour une électrode de platine platiné, la diffusion de l'hydrogène moléculaire vers la solution. Le système H^+/H_2 est lent sur platine poli et la courbe $E=f(i)$ de l'oxydant seul, H^+ , est indépendante de la concentration du gaz H_2 susceptible d'être présent en solution.

II.1.1.3.2 Aspects théoriques concernant les potentiels de demi-vague

Avant d'envisager la vérification expérimentale de la relation établie entre les valeurs des courants limites en présence puis en absence d'électrolyte, il est important de voir si les caractéristiques de la courbe $i=f(E)$ relative au proton sont, en première approximation, conservées lorsque l'on passe d'une microélectrode classique à une ultramicroélectrode, en présence ou en absence d'électrolyte.

A une électrode de platine platiné, le système du proton est rapide (56,57).

Pour des $pH < 5,5$ la courbe intensité-potentiel en présence et en absence d'électrolyte a l'équation suivante :

$$E = E^{\circ} + 0,029 \log K_{H_2}/(K_{H^+})^2 + 0,029 \log \frac{(i - i_{H^+})^2}{-i} \quad [II.1]$$

où i_{H^+} est le courant limite et K_{H_2} et K_{H^+} sont respectivement les constantes de proportionnalité $K_{H_2} = i_{H_2}/(C_{H_2s} - C_{H_2e})$ et $K_{H^+} = i_{H^+}/(C_{H^+s} - C_{H^+e})$. Les termes entre parenthèses représentent respectivement les gradients de concentration de H_2 soluble et de H^+ au voisinage de l'électrode.

Le potentiel de demi-vague est donné par la relation :

$$E_{1/2} = E_{\circ} + 0,029 \log K_{H_2}/K_{H^+} - 0,009 - 0,029 pH \quad [II.2]$$

Il faut noter que les valeurs de K_{H_2} et K_{H^+} ne sont pas les mêmes pour une électrode classique, où prédomine un régime de diffusion plane, et pour une ultramicroélectrode, où ce régime est sphérique (58).

On aboutit alors aux équations suivantes :

- A une électrode classique à gouttes de mercure

$$E = E_{\circ} + 0,029 \log [(D_{H_2})^{1/2}/D_{H^+}] + 0,029 \log \frac{(i - i_{H^+})^2}{-i} \quad [II.3]$$

avec

$$E_{1/2} = E_{\circ} + 0,029 \log [D_{H_2}/D_{H^+}]^{1/2} - 0,009 - 0,029 pH \quad [II.4]$$

- A une ultramicroélectrode

$$E = E_o + 0,029 \log D_{H_2}/(D_{H^+})^2 + 0,029 \log \frac{(i - i_{H^+})^2}{-i} \quad [II.5]$$

avec

$$E_{1/2} = E_o + 0,029 \log [D_{H_2}/ D_{H^+}] - 0,009 - 0,029 \text{ pH} \quad [II.6]$$

La différence entre les valeurs des potentiels de demi-vague est minime puisqu'elle est égale à $0,014 \log [D_{H_2}/D_{H^+}]$, soit 4 mV, D_{H_2} et D_{H^+} étant respectivement égaux à $4,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (59) et $8,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (60).

Pour une concentration 10^{-3} M en acide, le potentiel de demi-vague est égal à $-0,345 \text{ V/ECS}$ dans le cas de l'ultramicroélectrode.

Le critère de Tomes (61) dans les mêmes conditions donne :

$$E_{3/4} - E_{1/4} = 0,029 \log 1/27 = -0,042 \text{ V}$$

Si l'on admet donc qu'il n'existe pas de chute ohmique, l'analyse mathématique des deux courbes donne une pente de 0,029 et des valeurs de $E_{1/2}$ pratiquement identiques avec l'ultramicroélectrode et une électrode classique.

Les travaux récents de Bond et al. (7) indiquent, comme on l'a vu dans la section 1.1.5 du premier chapitre, que les équations des courbes intensité-potential à une ultramicroélectrode, en présence et en absence d'électrolyte, étaient identiques que le système soit rapide ou non, à condition d'une part qu'il n'y ait pas de variation de potentiel de jonction entre le compartiment de l'électrode de référence et celui de l'électrode indicatrice et d'autre part que la chute ohmique soit négligeable.

Ces mêmes auteurs ont montré que l'allure des courbes $i=f(E)$, relatives à un système lent, ne présentait plus une forme sigmoïde symétrique dans le cas d'une ultramicroélectrode à disque parce que le mode de diffusion devenait sensiblement différent au centre et sur les bords du disque.

II.1.1.3.3 Aspect expérimental

La réduction de l'acide chlorhydrique 1mM, en présence et en absence d'électrolyte KCl 0,1M, a été réalisée à une ultramicroélectrode de 0,6 μm de rayon apparent à 20°C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.2 et les figures II.3, II.4 et II.5.

Ils confirment que le système est lent sur platine poli puisque les valeurs de $E_{1/2}$, de $E_{3/4}-E_{1/4}$ et les pentes des courbes ne sont pas conformes aux valeurs calculées pour un système rapide.

La pente de la courbe expérimentale $E=f\left[\log \frac{(i - i_{H^+})^2}{-i}\right]$ est de 0,040 V.

TABLEAU II.2

| | Electrode Tournante | Ultramicroélectrode |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| $E_{1/2} / V$ | | |
| - théorique | -0,351 | -0,350 |
| - [électrolyte] =0 | - | -0,461 |
| - [électrolyte] >0 | -0,450 | -0,449 |
| $E_{3/4} - E_{1/4} / V$ | | |
| - théorique | 0,042 | 0,042 |
| - [électrolyte] =0 | - | 0,059 |
| - [électrolyte] >0 | 0,060 | 0,060 |
| Pente / V | | |
| - théorique | 0,029 | 0,029 |
| - [électrolyte] =0 | - | 0,042 |
| - [électrolyte] >0 | 0,042 | 0,040 |

Valeurs théoriques et expérimentales de $E_{1/2}$, $E_{3/4} - E_{1/4}$, et de la pente de $E=f\left[\log \frac{(i - i_{H^+})^2}{-i}\right]$ pour la réduction de HCl 1,038mM. Valeurs théoriques calculées pour une électrode en platine platiné. Valeurs expérimentales obtenues à une électrode tournante et à une ultramicroélectrode en platine à 20°C.

On constate également dans ce tableau qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre les paramètres obtenus à une ultramicroélectrode en présence et en absence de KCl. Enfin la variation du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration d'acide (de 10^{-4}M à 10^{-3}M) en absence d'électrolyte obéit à la relation $E_{1/2} = -0,33 - 0,04 \text{ pH}$, avec un coefficient de corrélation de 0,99.

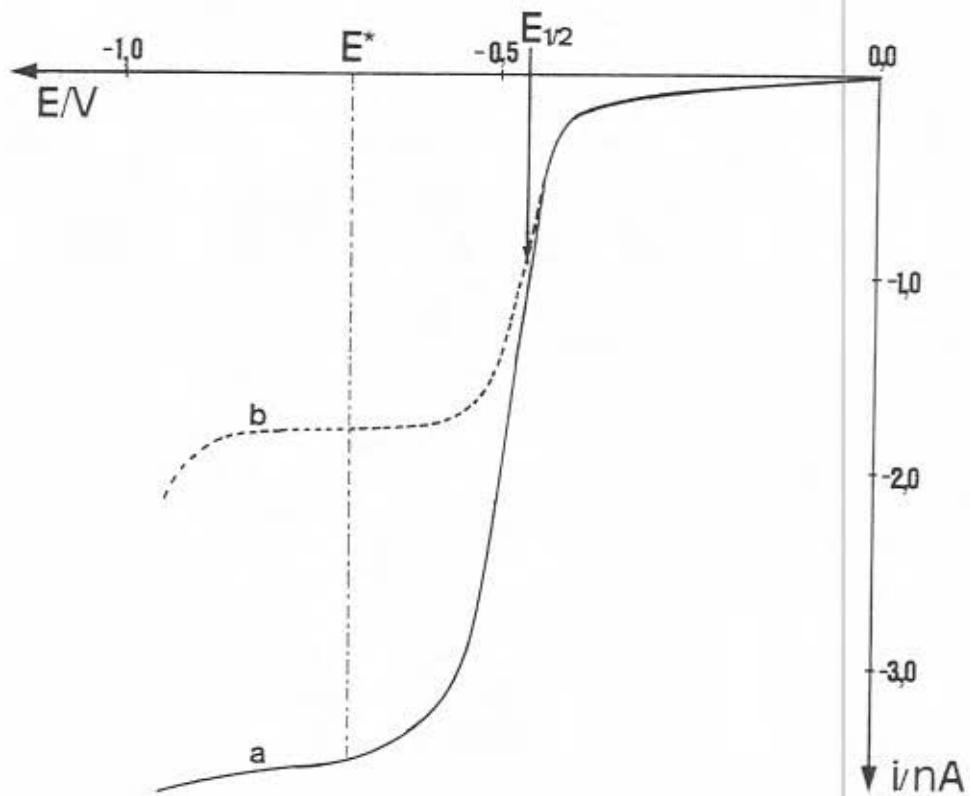


Figure II.3 Courbe intensité-potential pour la réduction de l'acide chlorhydrique 1mM à une UME en platine poli de $0,6 \mu\text{m}$. Réf. ECS, en absence (a) et en présence (b) de KCl 0,1M. Vitesse de balayage $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Rapport i/i_D mesuré à $E^*=-0,700 \text{ V}$.

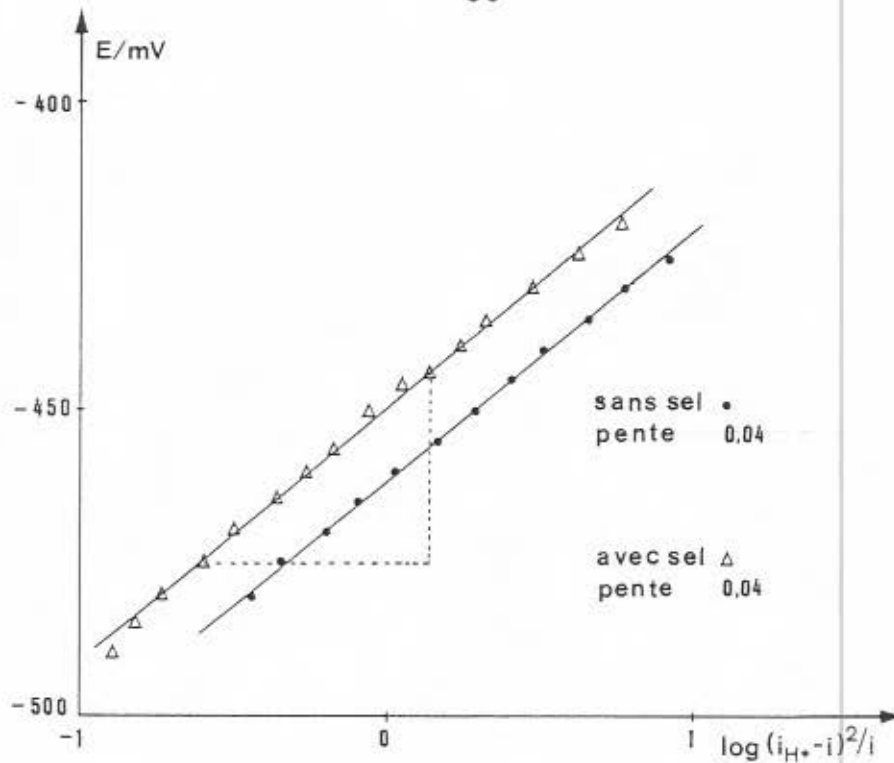


Figure II.4 Courbes potentiel- $\log(i_{H^+} - i)^2/i$ pour la réduction de HCl 1mM en présence et en absence de KCl 0,1M, à une ultramicroélectrode de platine de 0,6 μm .

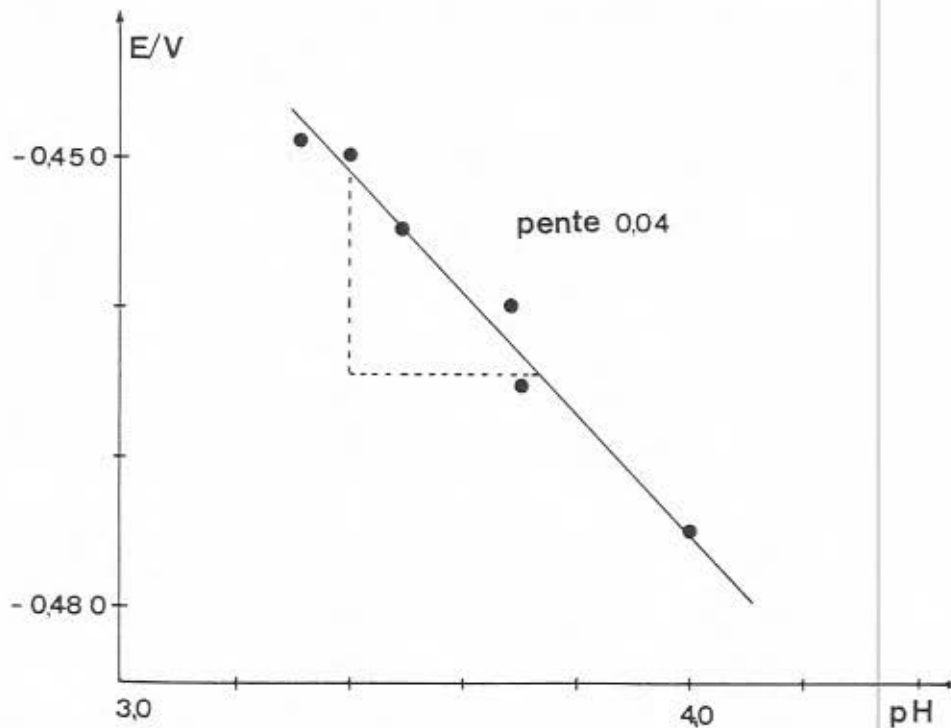


Figure II.5 Variation de $E_{1/2} / ECS$ avec la concentration de HCl entre $10^{-3}M$ et $10^{-4}M$, à partir de courbes $E=f[\log \frac{(i - i_{H^+})}{i}]$ obtenues à une ultramicroélectrode de platine poli de 0,6 μm en présence de KNO_3 0,1M.

Des expériences ont également été réalisées en absence d'électrolyte en remplaçant l'acide chlorhydrique par HNO_3 et H_2SO_4 (cf. tableau II.4). Les résultats sont, en première approximation, identiques. La cinétique apparente du système H^+/H_2 est donc indépendante de la nature du contre-ion associé.

On peut constater également que les valeurs $E_{1/2} = -0,450$ V/ECS et $E_{3/4} - E_{1/4} = 0,060$ V obtenues à une électrode classique de 1 mm de rayon sont proches de celles déterminées par ultramicroélectrochimie.

Dans la mesure où le système H^+/H_2 est lent sur platine poli, il est possible que les différences qui apparaissent soient liées à la qualité du platine utilisé ou à un mode de polissage différent.

TABLEAU II.3

| acide | $E_{1/2}/\text{ECS}$ V | $E_{3/4} - E_{1/4}$ mV | conc. mM | Pente/mV $E = f \left[\log \frac{(i - i_{\text{H}^+})^2}{-i} \right]$ |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|---|
| HCl | -0,461 | 59 | 1,038 | 40 |
| HNO_3 | -0,458 | 55 | 0,997 | 38 |
| H_2SO_4 | -0,453 | 55 | 1,018 | 37 |

Données expérimentales des courbes $E = f \left[\log \frac{(i - i_{\text{H}^+})^2}{-i} \right]$ en absence d'électrolyte support pour des acides forts dans l'eau. Ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$. Electrode de référence au calomel saturée. $T = (20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

II.1.1.4 Verification experimentale de la relation dans le cas du proton

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{1}{|z.|} + 1 \right]$$

II.1.1.4.1 Electrode de platine

L'analyse des phénomènes est réalisée pour cinq acides forts, HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ et H₄[Si(W₃O₁₀)₄] (tableau II.4). Les valeurs des conductivités équivalentes limites des ions mis en jeu, disponibles dans la littérature, sont rassemblées dans le tableau II.5.

TABLEAU II.4

| Concentration mM en acide T (°C) | HCl | HNO ₃ | HClO ₄ | H ₂ SO ₄ | H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄] |
|---|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|--|
| | 1,04 | 1,00 | 0,97 | 0,51 | 0,25 |
| | 22,4 | 20,5 | 21,3 | 19 | 18 |
| i /nA | 3,4±0,1 | 3,1±0,1 | 2,8±0,1 | 2,4±0,1 | 2,1±0,1 |
| i _d /nA, KNO ₃ 0,1M | 1,7±0,1 | 1,6±0,1 | 1,5±0,1 | 1,6±0,1 | 1,6±0,1 |
| i*/nA, KNO ₃ 1mM | 1,9±0,1 | – | 1,7±0,1 | – | – |
| i/i _d théorique | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 1,50 | 1,25 |
| i/i _d expérimental | 2,0±0,1 | 1,9±0,1 | 1,9±0,1 | 1,5±0,1 | 1,3±0,1 |

Courants limites en absence d'électrolyte (i), en présence : de KNO₃ 1mM (i*), de KNO₃ 0,1M (i_d), et rapports i/i_d pour des acides forts. UME de platine de 0,6 μm. Vitesse de balayage 1 mV.s⁻¹. Mesures effectuées à E*=-0,700 V/ECS.

TABLEAU II.5

| Ion | λ° $\text{cm}^2.\text{S.eq.}^{-1}$ |
|----------------------------------|--|
| H ⁺ | 349,82 |
| K ⁺ | 73,52 |
| Cl ⁻ | 76,34 |
| NO ₃ ⁻ | 71,44 |
| ClO ₄ ⁻ | 68,0 |
| 1/2SO ₄ ²⁻ | 79,8 |

Conductivités équivalentes limites dans l'eau à 25°C

(D.A. MacInnes, The Principles of Electrochemistry, Dover, N.Y.,1961)

Une première expérience faite en milieu KNO₃ 0,1M avec une ultramicroélectrode a pu montrer qu'en première approximation les courants limites observés sont dans un rapport égal à 4 lorsque l'on passe de l'acide silicotungstique à l'acide chlorhydrique de même molarité (10⁻³M) et dans un rapport 2 lorsque l'acide chlorhydrique est remplacé par l'acide sulfurique (cf. figure II.6 et tableau II.4). Ce résultat important confirme qu'en présence d'électrolyte, le courant limite ne dépend que de la diffusion du proton seul et que le contre-ion associé n'intervient pas alors qu'il peut avoir une valeur de λ différente (cf. tableau II.5).

Les mêmes expériences menées en absence d'électrolyte indiquent que pour une même normalité (10⁻³N), les courants limites diminuent lorsque l'on passe d'un monoacide à un di puis à un tétraacide. Qualitativement cela traduit bien le fait que les phénomènes de migration, qui n'interviennent pas dans l'expérience précédente, prennent une importance capitale. En absence d'électrolyte les deux ions, H⁺ et son contre-ion, participent au transport de courant, la part prise par le proton étant d'autant plus élevée que la charge du contre-ion est plus faible.

Le transport du proton vers la cathode est donc sensiblement plus important avec HCl, HNO₃ ou HClO₄ qu'avec H₄[Si (W₃O₁₀)₄].

La comparaison des courants limites pour un acide donné, en présence et en absence d'électrolyte, montre que le rapport i/i_D répond en première

approximation à la relation théorique que nous avons établie : lorsque la concentration en électrolyte (KNO_3 0,1M) est égale à 100 fois celle des acides (10^{-3}M) le courant limite des monoacides est pratiquement divisé par 2 alors qu'il ne l'est respectivement que par 1,5 et par 1,25 lorsque l'on passe aux acides sulfurique et silicotungstique.

Si l'on envisage les quatre acides à la même molarité (10^{-3}M) la baisse de courant est de $1,7 \mu\text{A}$ dans tous les cas ce qui est cohérent avec les résultats précédents.

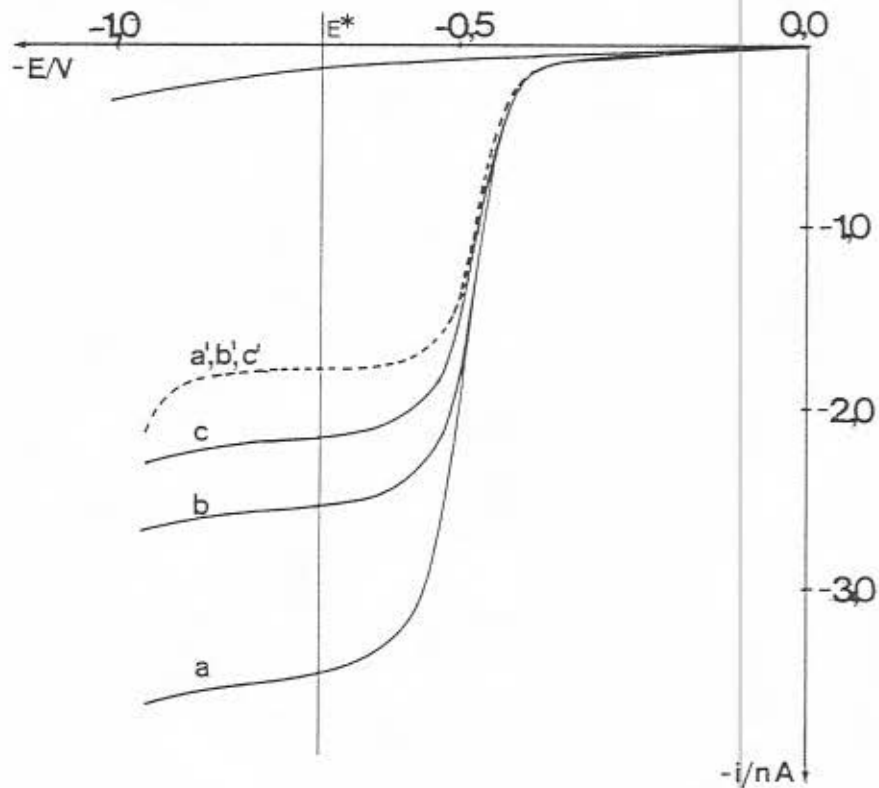


Figure II.6 Courbes intensité-potential pour la réduction des acides chlorhydrique (a), sulfurique (b) et silicotungstique (c) à la concentration 10^{-3}N en absence d'électrolyte et en présence (a', b' et c') de KNO_3 0,1M. UME en platine de $0,6 \mu\text{m}$ de rayon, réf. ECS. Rapport i/i_D mesuré à $E^* = -0,700 \text{ V}$.

Il est important de connaître l'influence de la concentration de l'électrolyte sur la baisse de ces courants limites. L'expérience réalisée avec l'acide perchlorique $10^{-3}M$ en présence de KNO_3 en concentration croissante (figure II.7) montre que déjà, pour une concentration égale au 1/10 de la concentration en acide, la valeur de i/i_d est égale à 1,24. Elle passe à 1,13 lorsque KNO_3 et l'acide ont la même concentration. On constate donc expérimentalement que l'électrolyte participe sensiblement au transport du courant par migration même lorsqu'il est en faible concentration et alors que les conductivités de K^+ et H^+ sont sensiblement différentes. L'influence de l'importance relative des coefficients de diffusion a été examinée par Vetter (33) sur le plan théorique. L'ajout d'électrolyte en concentration nettement plus élevée que celle de l'acide (10 fois) permet d'atteindre les valeurs théoriques de i/i_d à 1% près.

TABLEAU II.6

| Electrolyte support 0,1M | Ion | D/D° |
|--------------------------|-----------------|------|
| KCl | H ⁺ | 0,87 |
| NaCl | H ⁺ | 0,86 |
| LiCl | H ⁺ | 0,83 |
| KCl | Cl ⁻ | 0,97 |
| NaCl | Cl ⁻ | 0,96 |
| LiCl | Cl ⁻ | 0,95 |

Variation du rapport D/D° ($D^\circ = RT\lambda^\circ / zF^2$ est le coefficient de diffusion à dilution infinie, D est le coefficient de diffusion de l'ion en présence d'électrolyte) en fonction de la nature de l'électrolyte support. Les valeurs de D° pour H^+ et Cl^- sont respectivement de $9,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ((84) p.317).

Lorsque la concentration en électrolyte est en grand excès, on peut constater que le coefficient de diffusion du proton est plus fortement modifié que celui de l'ion chlorure comme le montre le tableau II.6.

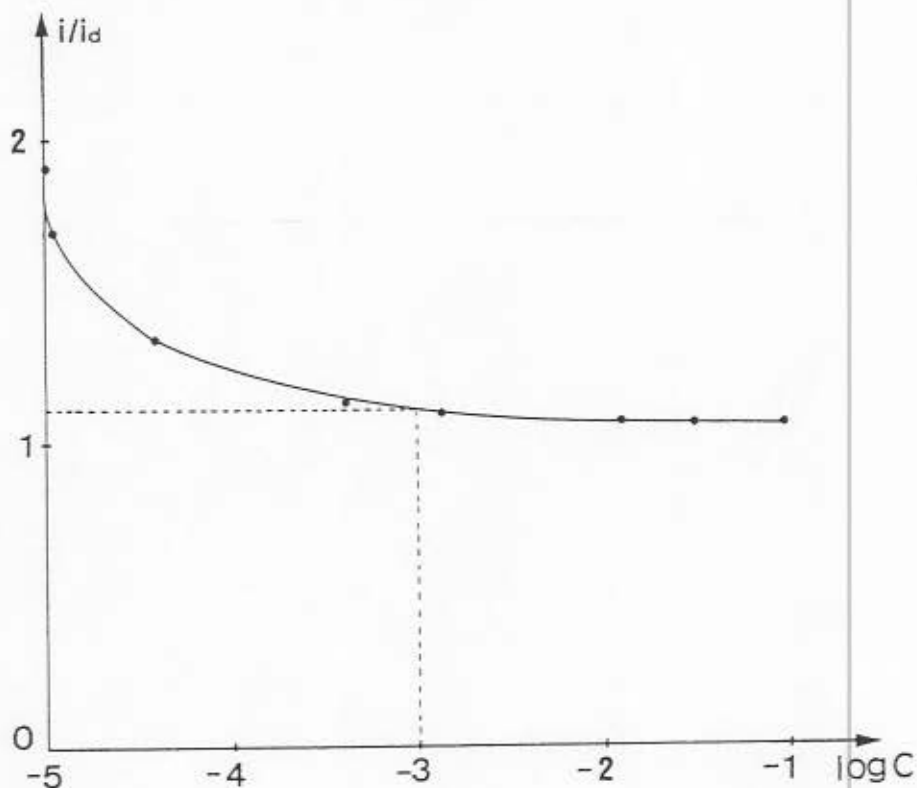


Figure II.7 Variation de i/i_d avec la concentration de KNO_3 : HClO_4 1mM, UME à disque en platine de $0,6 \mu\text{m}$ de rayon. A concentrations égales de sel et d'acide le rapport i/i_d est atteint à 10% près.

Enfin on peut remarquer, dans le cas de l'acide HCl , que les valeurs i/i_d sont pratiquement les mêmes lorsque l'on remplace le nitrate de potassium par le chlorure ou le perchlorate à la même concentration.

$$i/i_d = 3,3/1,6 = 2,0 \quad (\text{KCl } 0,1\text{M } -22^\circ\text{C})$$

$$i/i_d = 3,4/1,8 = 1,9 \quad (\text{KNO}_3 \text{ } 0,1\text{M } -22^\circ\text{C})$$

$$i/i_d = 3,3/1,7 = 1,9 \quad (\text{KClO}_4 \text{ } 0,1\text{M } -22^\circ\text{C})$$

Le rapport i/i_d atteint sa valeur théorique à 10% près lorsque la concentration en acide est égale à celle de l'électrolyte.

II.1.1.4.2 Influence de la nature de l'électrode

Une autre vérification des résultats théoriques consiste à évaluer le rapport en fonction de la nature de l'électrode. Rappelons (section I.2.4.2) qu'à une électrode à gouttes de mercure, (EGM), nous avons abouti à la relation :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{349,8}{\lambda_{\circ-}} + 1 \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{|z_-|} + 1 \right]^{1/2}$$

alors que dans le cas d'une électrode tournante, (ETD), nous sommes arrivée à :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{349,8}{\lambda_{\circ-}} + 1 \right]^{1/3} \cdot \left[\frac{1}{|z_-|} + 1 \right]^{2/3}$$

Contrairement à ce qui est observé avec l'ultramicroélectrode, le rapport $\frac{i}{i_d}$ dépend donc de la valeur du λ du contre-ion. Dans le cas de HCl, les valeurs calculées $\frac{i}{i_d}$ sont égales à 3,32 dans le cas de l'EGM, et à 2,78 dans le cas de l'ETD.

Expérimentalement, il est difficile d'évaluer de manière précise le rapport $\frac{i}{i_d}$ dans le cas de l'électrode tournante classique : si la courbe $i=f(E)$ est bien définie en présence d'électrolyte, il est par contre difficile de mesurer simplement la valeur du courant limite en absence d'électrolyte à cause de l'importance de la chute ohmique et de la proximité du signal lié à la réduction du solvant (cf. figure II.8). On peut cependant estimer que ce rapport est supérieur à 2.

Dans le cas de l'électrode de mercure, les mesures de i et i_d sont réalisées la première à -2,4 V et la seconde à -1,8 V car les courbes n'ont pas les mêmes valeurs de $E_{1/2}$. La valeur du rapport :

$$\frac{i}{i_d} = 23,7\mu\text{A} / 7,4\mu\text{A} = 3,2$$

obtenue à partir des données expérimentales est proche de celle calculée à partir des conductivités λ_{H^+} et λ_{Cl^-} . Ces résultats expérimentaux sont également en accord avec les prévisions de Newman (39) qui, en 1966, a calculé l'effet de la migration dans le cas de HCl 1mM pour l'électrode tournante à disque, l'électrode à goutte de mercure tombante et pour le modèle théorique de la couche de diffusion de Nernst. Les valeurs trouvées pour i/i_d sont respectivement égales à 3,34, 2,81 et 2,00.

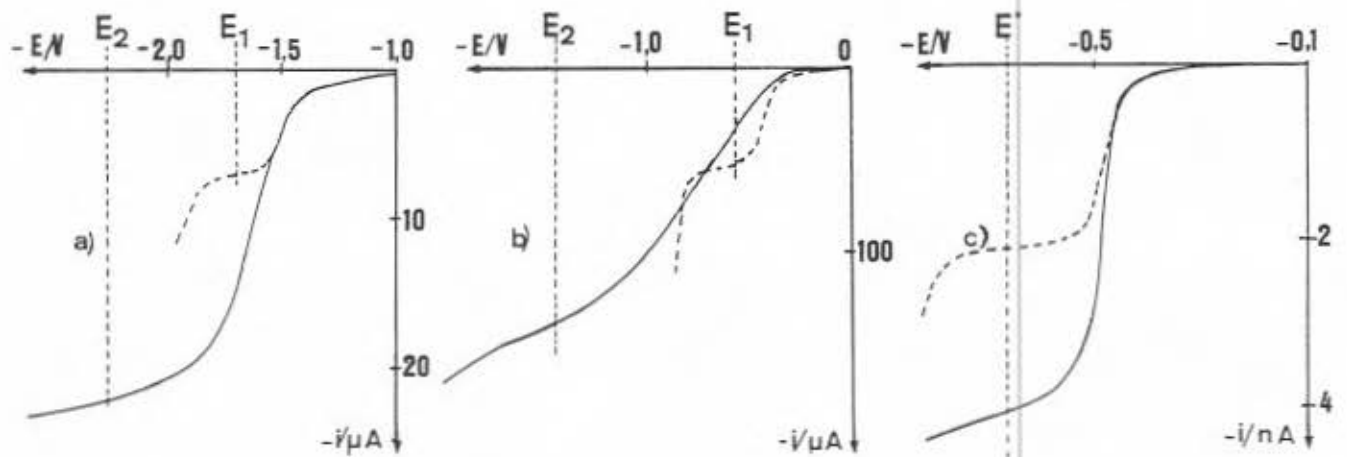


Figure II.8 Courbes intensité-potential pour la réduction de HCl 1mM : a) électrode à gouttes de Hg, b) électrode tournante en Pt de 1 mm de rayon et c) ultramicroélectrode à disque de Pt de 0,6 μm , en présence (----) et en absence (—) de KNO_3 0,1M.

Si l'on compare, d'un point de vue théorique, la réduction de HCl et NaCl en présence puis en absence d'électrolyte, on peut rappeler que i/i_d est égal à 2 pour les deux systèmes à l'ultramicroélectrode mais qu'il est de 3,34 pour HCl et de 1,80 pour NaCl à l'électrode à gouttes de mercure. On retrouve dans ce dernier cas le comportement particulier du proton dû à la grande valeur de sa conductivité équivalente limite ($\lambda_{\text{H}^+}/\lambda_{\text{Na}^+}=6,93$).

II.1.1.4.3 Influence de la concentration en acide

Par suite du mode de diffusion propre à l'ultramicroélectrode, on sait que la sensibilité de détection est plus grande qu'en électrochimie analytique classique (20,21).

La plus faible concentration d'une espèce en solution détectable par ultramicroélectrochimie dépend à la fois, de la sensibilité de l'appareil de mesure du courant, de la taille de l'électrode, du solvant et de la nature de

l'espèce électroactive : le bruit de fond (courant résiduel) étant X , la sensibilité du détecteur équivaut à un signal $2X$. Autrement dit, la limite de détection est fixée comme la concentration dont le courant correspond au double de la valeur du courant résiduel au même potentiel.

Les valeurs des limites de détection que nous avons trouvées à $-0,700$ V pour une ultramicroélectrode de $4,6 \mu\text{m}$ de rayon sont de $0,08$ nA pour l'eau déminéralisée et de $0,05$ nA pour une solution de KNO_3 $0,1\text{M}$. Des concentrations environ $5 \times 10^{-6}\text{M}$ en HCl ont pu être détectées en absence d'électrolyte support (figure II.9) et $2 \times 10^{-5}\text{M}$ en milieu nitrate.

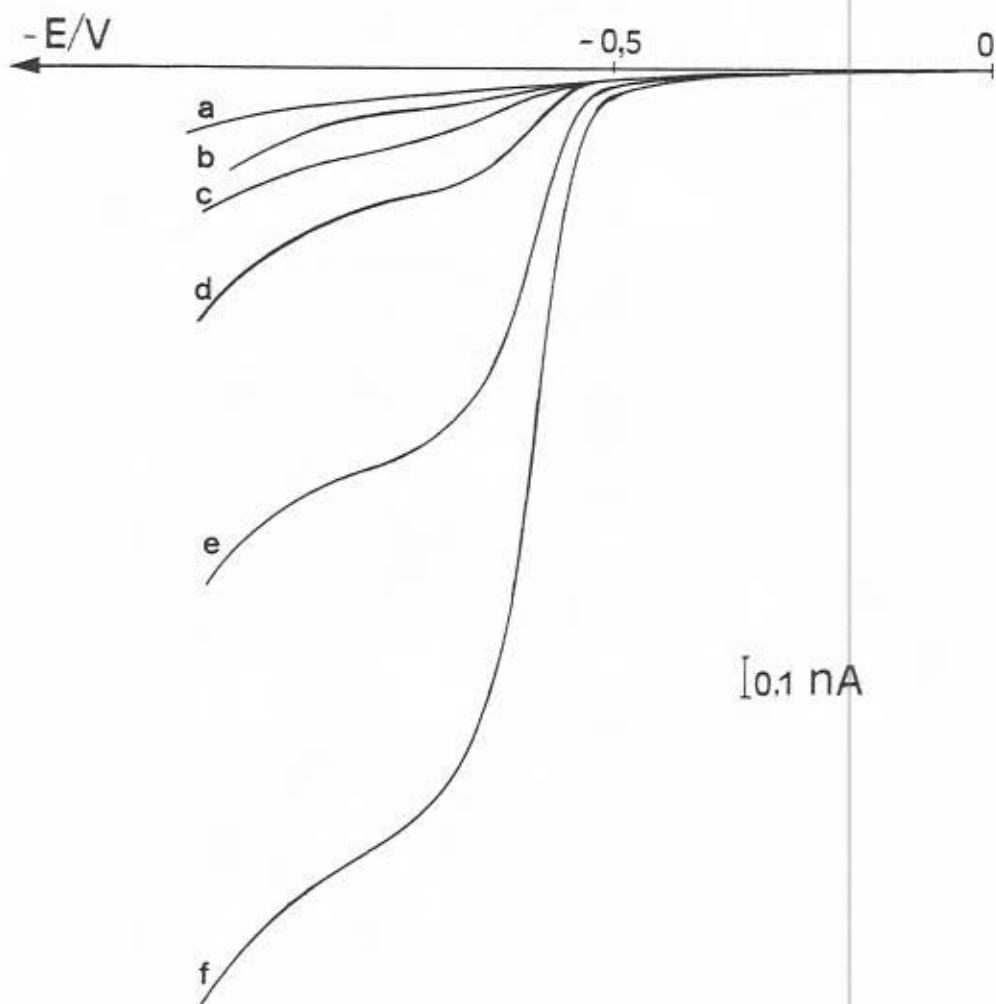


Figure II.9 Faisceau de courbes intensité-potential pour HCl en absence d'électrolyte support. UME en platine de $4,6 \mu\text{m}$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Référence ECS. a) H_2O , b) $\text{HCl } 10^{-6}\text{M}$, c) $\text{HCl } 5 \times 10^{-6}\text{M}$, d) $\text{HCl } 10^{-5}\text{M}$, e) $\text{HCl } 3 \times 10^{-5}\text{M}$ et f) $\text{HCl } 6 \times 10^{-5}\text{M}$.

Quelques essais réalisées avec une électrode de rayon plus petit ($r=0,6 \mu\text{m}$) montrent que la limite de détection est égale à $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ en acide, les valeurs des courants limites étant respectivement de 9 et 5 picoampères en absence puis en présence de sel. Le rapport $i/i_d = 9 \text{pA}/5 \text{pA} = 1,8$ doit être analysé en fonction de la valeur des courants résiduels et de l'existence d'impuretés conductrices toujours présentes dans le solvant.

On a vu plus haut que l'effet des impuretés sur les courants limites peut se manifester de manière significative à des concentrations 10 fois inférieures à celle des espèces électroactives. Les impuretés conductrices dans l'eau utilisée comme solvant (eau distillée et déminéralisée) sont à des concentrations de l'ordre de 10^{-6}M (62). Si l'on ne tient pas compte du courant résiduel, les courbes $i=f(E)$ relatives à une concentration 10^{-6}M et peut-être même 10^{-5}M devraient présenter des courants limites très voisins avec ou sans sel. Au niveau du courant résiduel on constate à l'électrode de $0,6 \mu\text{m}$ de rayon que le courant résiduel augmente en présence d'électrolyte pour des potentiels inférieurs à $-0,450 \text{V}$.

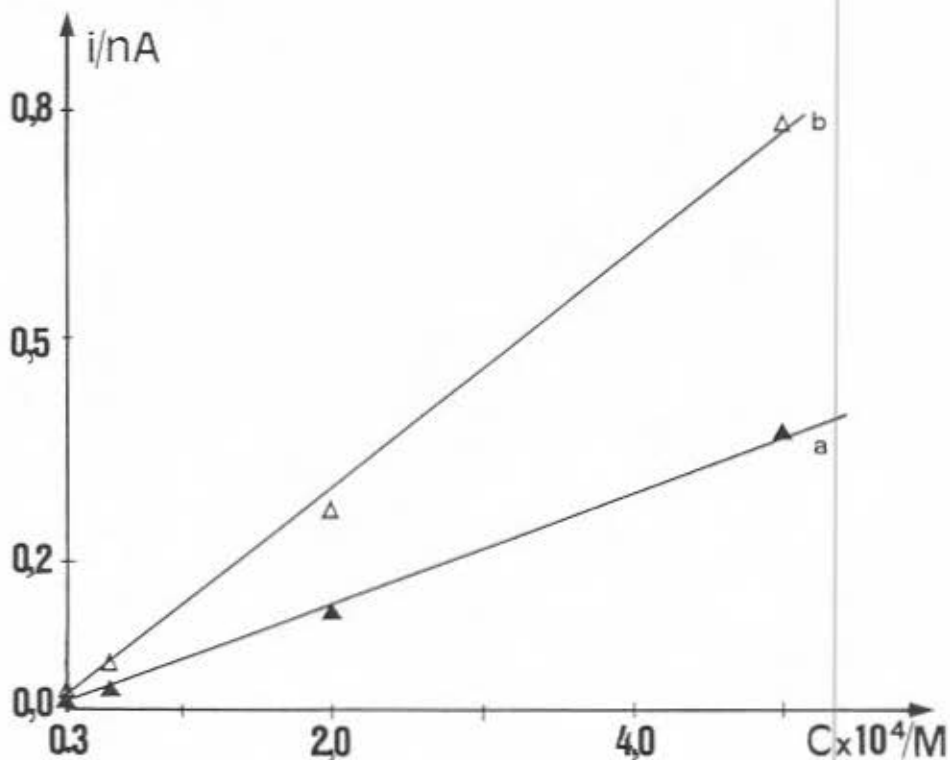


Figure II.10 Variation du courant limite avec la concentration de HCl à une UME en platine de $0,6 \mu\text{m}$, en présence de KNO_3 $0,1 \text{M}$ (a) et en absence d'électrolyte (b) pour des concentrations entre 10^{-5}M et 10^{-4}M .

La valeur $i/i_d=1,8$ pour une concentration en HCl de $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ résulte donc probablement de la compensation entre la diminution du courant de migration des ions H^+ par les impuretés ioniques présentes dans l'eau et l'accroissement du courant résiduel observé en présence d'acide.

La linéarité de la courbe $i = K C_{\text{HCl}}$ a été confirmée expérimentalement en présence et en absence d'électrolyte pour des concentrations comprises entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à l'UME de $0,6 \mu\text{m}$. Dans ce domaine de concentrations $i/i_d \neq 2$ (figure II.10). Pour des concentrations inférieures à 10^{-4}M , les résultats dépendent de la taille de l'électrode et de la pureté de l'eau utilisée. Récemment nous avons pu montrer que le courant limite de HCl $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$ était divisé par 1,9 lorsque l'on ajoutait dans la solution du nitrate de potassium 10^{-3}M .

Il est intéressant de comparer les densités de courant que l'on atteint à une ultramicroélectrode à disque et à une électrode classique tournant à une vitesse de 600 tours/min. Les essais ont été réalisés avec des électrodes dont les rayons sont respectivement égaux à $4,6 \mu\text{m}$ et 1mm . Pour un rapport des rayons égal à 200 (et pour un rapport de surfaces égal à 40000) et un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on constate que le rapport des densités de courant sur l'ultramicroélectrode et sur l'électrode classique est égal à :

$$\frac{I_{\text{UME}}}{I_{\text{el. tourn.}}} = 2,05 D^{1/3} v^{1/6} / r_{\text{UME}} \omega^{1/2} = 6$$

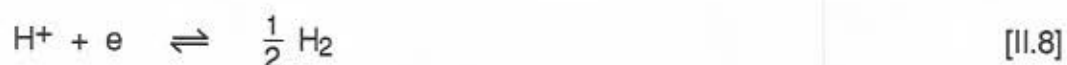
Pour l'ultramicroélectrode de $0,6 \mu\text{m}$ de rayon la valeur de ce même rapport est de 42.

On observe donc un rapport de densités de courant plus élevé quand on diminue le rayon de l'ultramicroélectrode ou la vitesse de rotation de l'électrode classique. On doit rappeler que le courant est proportionnel au rayon dans le cas de l'ultramicroélectrode et à son carré dans celui d'une électrode classique.

II.1.1.5 Comportement de l'acide acétique en présence et en absence d'électrolyte support à une ultramicroélectrode de platine à disque

Il est logique de penser que tant qu'il existera en concentration significative des protons libres apportés par la dissociation d'un acide faible présent dans une solution dépourvue d'électrolyte, le phénomène de migration interviendra au niveau des courants limites. Or la concentration en proton est directement liée au pK_a et à la concentration de l'acide faible. Il est clair que si l'acide est très faible, il reste sous forme moléculaire et il ne participe pas au courant de migration¹. Il est intéressant d'examiner dans l'eau le comportement d'un acide de pK_a connu afin d'apprécier l'importance des effets de migration dans le cas des espèces partiellement dissociées. Le cas de l'acide acétique a été retenu.

La réduction de cet acide représenté par HA se produit selon un mécanisme chimique-électrochimique (63), soit :



où, à 25°C, $K_1=4,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ est la constante de vitesse de dissociation et $K_2=2,6 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est la constante d'association.

Cette réaction a été étudiée par Laitinen et Kolthoff (53) à une microélectrode de platine poli constituée par un fil de 3 mm de long et de 0,5 mm de diamètre, en solution non agitée. Le courant de réduction de l'acide acétique à une concentration 1mM en présence de KCl 0,1M était 4,5 fois plus petit que celui correspondant à l'acide chlorhydrique à la même concentration. Ils ont

¹ C'est le cas de l'hydroquinone, H_2Q , dont le pK_2 est égal à 11. On a vu (section II.1.1) en effet que le courant limite d'oxydation de H_2Q restait le même que l'on soit en présence ou non d'électrolyte. Si H_2Q se trouvait partiellement sous forme HQ^- , il est probable que l'on devrait observer une différence.

constaté la présence d'une seule vague. Le courant limite est dû en partie à la diffusion des ions hydrogène dissociés de la molécule HA.

Cosijin (59) a étudié l'expression mathématique de la courbe intensité-potentiel de l'acide acétique en présence de H_2 en solution qui prévoit l'existence d'une seule vague cathodique, indépendamment de la présence ou non de CH_3COONa .

Plus récemment (63) la cinétique de réduction de l'acide acétique a été étudiée sur des ultramicroélectrodes pour des concentrations comprises entre 40 et 70mM en acide et 1M en CH_3COONa . L'expérimentation rencontre plusieurs difficultés liées à un défaut de reproductibilité à cause de l'empoisonnement de l'électrode. Il est nécessaire de faire subir à l'électrode un balayage cyclique de potentiel à une vitesse de 30 mV.s^{-1} entre -1,3 et 1,0 V pour obtenir des résultats satisfaisants.

Les auteurs ont montré que la relation entre les courants limites obtenus à des ultramicroélectrodes de tailles différentes permet de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. La relation entre le potentiel de demi-vague et le rayon d'une ultramicroélectrode à disque est linéaire et la constante de vitesse peut être calculée à partir de sa pente, qui vaut approximativement $-2RTD_0/nFK^\circ$, où K° est la constante de vitesse.

II.1.1.5.1 Courbe intensité-potentiel

La réduction de l'acide acétique seul a été étudiée à une ultramicroélectrode de platine poli de $0,6 \mu\text{m}$ de rayon en présence et en absence d'électrolyte support. Une comparaison avec l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions a été réalisée (figure II.11)

Les potentiels $E_{1/2}$ relatifs à AcOH 1mM sont égaux à -0,490 V en absence d'électrolyte et de -0,460 V en présence de KNO_3 0,1M à $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Ils diminuent d'autant plus que la concentration augmente. Ce comportement a été également rapporté par Kolthoff et Lingane (64). On peut noter que cet effet de la concentration et celui des acides forts dont les valeurs de $E_{1/2}$ augmentent avec la concentration sont opposés.

En présence d'électrolyte support, la valeur du courant limite est conforme à son taux de dissociation calculé à partir de son pK_a d'une part et des coefficients de diffusion de H^+ et de $AcOH$ d'autre part (cf. p. 106).

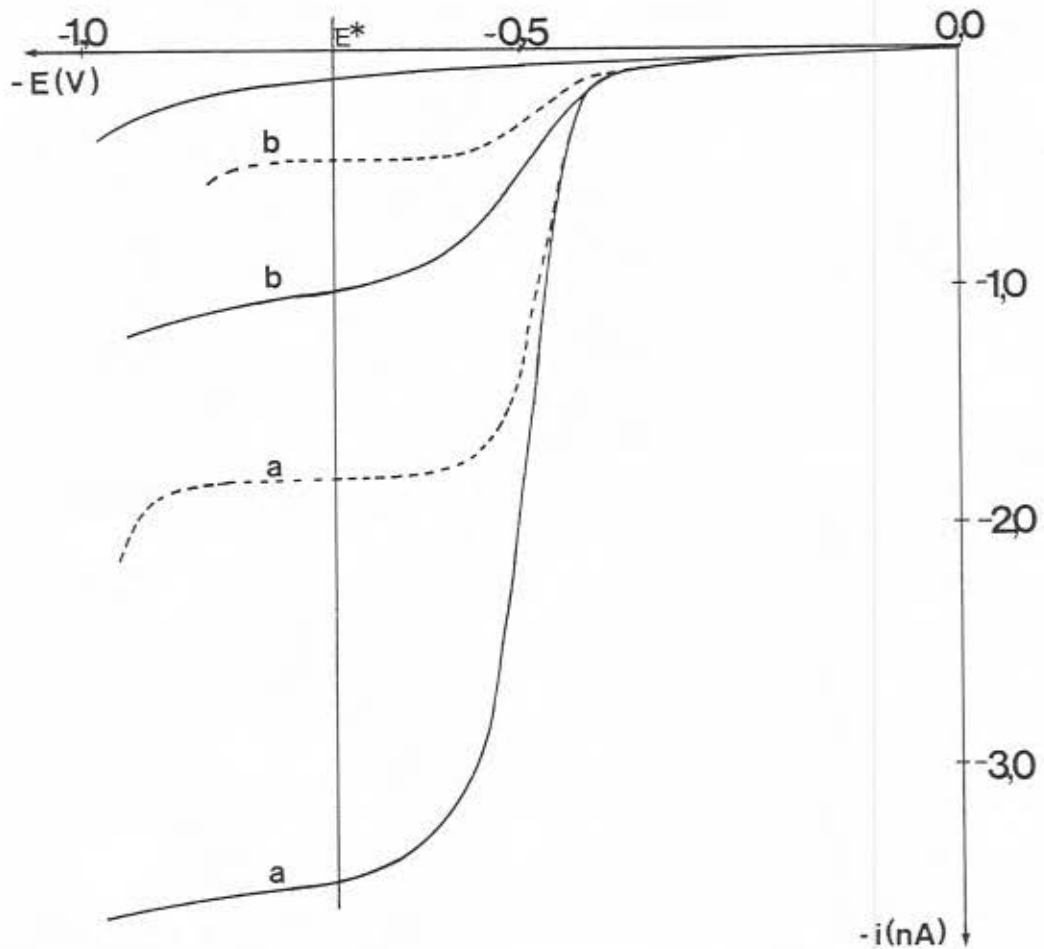


Figure II.11 Réduction de HCl 1mM (a) et de CH_3COOH 1mM (b) à une UME en platine avec (----) et sans (—) électrolyte support, $r=0,6 \mu m$, $v=1 mV.s^{-1}$. Rapport i/i_D mesuré à $E^*=-0,700 V/ECS$.

Le courant limite relatif à l'acide acétique 1mM en absence d'électrolyte est 3,7 fois plus petit que celui correspondant à l'acide chlorhydrique à la même concentration. En milieu KNO_3 0,1M, la différence est un peu plus marquée (3,9 au lieu de 3,7) ; elle est voisine de celle trouvée par Lingane et Kolthoff (53) à un fil de platine poli.

Il est important de constater l'effet très sensible apporté par l'ajout d'électrolyte sur les courants limites de l'acide acétique 10^{-3}M puisque l'on observe une diminution d'un facteur 2,1 au potentiel $E^* = -0,70 \text{ V/ECS}$ alors que le taux de dissociation de l'acide n'est que de 10%.

Cette valeur de 2,1 est proche de celle observée dans le cas des monoacides forts (2,0). Compte tenu de la faible dissociation de l'acide, comme on le verra à la deuxième partie de ce chapitre, cet effet spectaculaire est dû au fait que le coefficient de diffusion du proton est 7,1 fois supérieur à celui de la molécule AcOH. Si ces coefficients étaient identiques, on aurait observé des effets sensiblement moins marqués.

II.1.1.5.2 Effets de concentration

Alors que dans le cas des acides forts la proportionnalité des courants limites avec la concentration est vérifiée en présence ou non d'électrolyte, il n'en est pas de même dans les cas de l'acide acétique comme le montre le tableau II.7.

TABLEAU II.7

| | i sans électrolyte (nA) | i _d avec électrolyte (nA) |
|----------------------|----------------------------|---|
| AcOH | | |
| 10 ⁻⁴ M | 0,14 | 0,06 |
| 10 ⁻³ M | 0,92 | 0,44 |
| 10 ⁻² M | 3,01 | 1,42 |
| HCl | | |
| 10 ⁻⁴ M | 0,37 | 0,17 |
| 5x10 ⁻⁴ M | 1,81 | 0,88 |
| 10 ⁻³ M | 3,40 | 1,72 |

Variation des courants limites de AcOH et HCl, mesurés à $-0,700 \text{ V/ECS}$, en fonction de la concentration en acide. Effet d'électrolyte.

Ces résultats sont en accord avec la dissociation partielle de l'acide et les coefficients de diffusion très différents entre H^+ et $AcOH$.

On constate donc que l'effet d'électrolyte sur les courants limites de l'acide acétique est en première approximation du même ordre de grandeur que pour un acide fort dans la gamme de concentration examinée ($i/i_D \neq 2$). L'effet de migration se traduirait donc de la même manière quelle que soit la concentration.

Il convient d'être prudent avant de généraliser. La quantification précise de ce phénomène est difficile dans le cas présent car elle doit faire intervenir des mécanismes d'exaltation du courant de migration de H^+ très complexes en présence de la molécule $AcOH$ (cf. I.2.5).

Sur le plan expérimental, le palier de la vague étant mal défini, la mesure des courants limites est plus délicate dans le cas des acides faibles et ceci constitue une limitation pour la vérification des prévisions. Des mesures complémentaires sont actuellement réalisées au Laboratoire pour confirmer ces premiers résultats.

II.1.1.5.3 Influence des pK_a des acides

Le domaine d'électroactivité de l'eau dans sa partie cathodique est restreint lorsque l'on utilise une ultramicroélectrode de platine. L'expérience montre que les acides plus faibles que l'acide acétique comme les ions ammonium ne sont pas électroactifs. Il est donc difficile d'effectuer des corrélations entre la force des acides et les effets de migration. Il est possible cependant d'aborder le problème sur le plan fondamental de manière schématique en faisant intervenir la présence des impuretés conductrices non-électroactives dans le solvant.

Si l'on considère la variation du rapport des courants limites i/i_D relatif aux acides forts en fonction de l'ajout d'électrolyte, on constate que pour une concentration donnée en électrolyte support la valeur i/i_D dépend très sensiblement de la concentration de l'acide fort.

Dans l'exemple de la figure II.12 on constate que le rapport est égal à 1,0 lorsque la concentration en H^+ est fixée à $10^{-5}M$, quelle que soit la concentration en électrolyte. Les ions H^+ ne participent donc pratiquement pas au transport du courant par migration en présence d'impuretés ioniques en concentration relativement élevée.

Il est donc légitime d'admettre que si un acide faible, à la concentration C_0 , et de pK_a donné, libère des ions H^+ à une concentration inférieure ou égale à $10^{-5}M$, on n'observera pas de modification de courant limite lorsque l'on ajoutera un électrolyte en solution de manière volontaire. Quantitativement, cette limite se traduit par la relation $pK_a - \log C_0 > 10,0$. Dans le cas de l'acide acétique $10^{-3}M$, $pK_a - \log C_0 = 7,7$. Cette valeur, sensiblement plus faible que 10,0 est compatible avec l'apparition de phénomènes de migration.

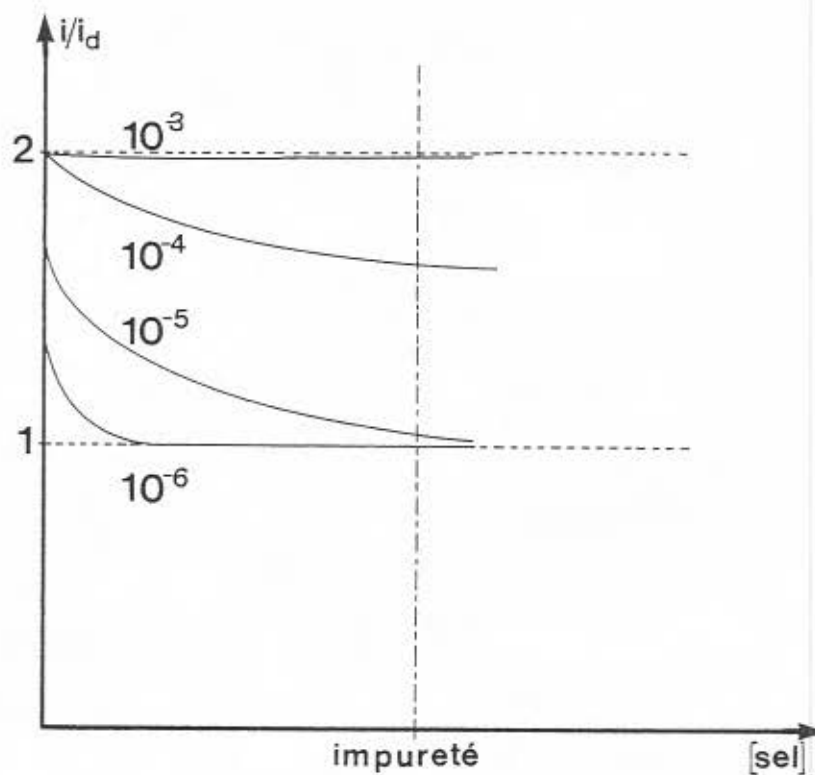


Figure II.12 Influence des impuretés ioniques sur le rapport i/i_d pour des concentrations variables en acide fort allant de $10^{-6}M$ à $10^{-3}M$.

Il est évident que la limite ainsi calculée dépend de la concentration des impuretés conductrices et de leur conductivité.

L'étude des phénomènes de migration dans le cas des acides partiellement ionisés demande donc une connaissance précise des caractéristiques conductrices du solvant en absence de solutés.

II.1.2 ETUDE DE LA REDUCTION DES ACIDES DANS L'ACETONITRILE

II.1.2.1 Objectifs

Il est important tout d'abord de voir si les résultats précédents concernant le comportement des acides forts dans l'eau sont transposables dans d'autres milieux sachant que le proton y perd ses propriétés originales de conduction vis-à-vis des autres ions.

Le domaine d'électroactivité accessible en réduction dans l'eau à une ultramicroélectrode étant relativement limité, il n'est pas facile de vérifier expérimentalement dans ce solvant si ces mêmes raisonnements peuvent être appliqués au cas des acides chargés du type BH^+ et HA^- ces espèces n'étant pas électroactives.

Pour les mêmes raisons, il est difficile d'analyser le comportement d'un mélange d'acides et de préciser en particulier l'influence éventuelle de la présence d'un soluté ionique ou moléculaire sur la réponse électrochimique d'une seconde espèce notamment en absence d'électrolyte.

Pour répondre à ces trois préoccupations nous avons choisi l'acétonitrile comme milieu réactionnel.

II.1.2.2 Caractéristiques de l'acétonitrile

Elles sont rassemblées dans le tableau II.8.

L'acétonitrile CH_3CN est un solvant dissociant ($\epsilon=36,7$) qui présente un large domaine d'électroactivité en réduction car il est beaucoup moins oxydant que l'eau.

L'échelle de pH y est plus étendue que dans l'eau (19,5 unités) (65). Cependant il faut rappeler que le solvant se dégrade assez rapidement lorsqu'il est en présence d'acides comme $HClO_4$ ou de bases fortes (comme $NaNH_2$). Pour limiter la dégradation en milieu acide on y a ajouté de l'eau (5% en volume, soit 3M en H_2O).

L'acétonitrile est beaucoup moins basique que l'eau. En utilisant l'hypothèse extrathermodynamique de Strehlow on trouve $\log m\gamma_{H^+} = -6,7$ (où $m\gamma_{H^+}$ est le rapport entre les coefficients d'activité du proton à dilution infinie dans le solvant et dans l'eau pure), le proton est solvaté par l'eau et se trouve alors sous la forme $(H_2O)_4H^+$ dont la constante de formation est de 2×10^5 (66).

La présence d'eau dans ce solvant aprotique tend également à limiter les phénomènes d'homoconjugaison ou d'hétéroconjugaison engageant les espèces acides et basiques (67) qui compliquent sensiblement l'analyse des équilibres acide-base. Les déterminations spectrophotométriques et conductimétriques indiquent que l'acide $HClO_4$ est fort.

TABLEAU II.8

| | P.F. | P.E. | η | ϵ | d g/ml | Λ S.cm ⁻¹ | pK _i |
|--------------------|-------|-------|--------|------------|-----------|---------------------------------|-----------------|
| H ₂ O | 0°C | 100°C | 0,8903 | 78,3 | 0,99707 | 4x10 ⁻⁸ | 14 |
| CH ₃ CN | -42°C | 81°C | 0,344 | 36,7 | 0,7768 | 5à10x10 ⁻⁸ | 19,5 |

Caractéristiques physico-chimiques de H₂O et CH₃CN. P.F.-point de fusion, P.E.-point d'ébullition. Les valeurs de la viscosité η (centipoise), de la constante diélectrique ϵ , de la densité d, de la conductivité Λ et du pK_i sont celles à 25°C.

Coetzee et Kolthoff (68) ont étudié le comportement de cet acide 1mM à l'électrode à gouttes de mercure dans l'acétonitrile avec des teneurs en eau variant de 1,3mM à 3M, ils observent une diminution du potentiel $E_{1/2}$ de près de 500 mV. Outre les variations de potentiel de jonction, l'électrode au calomel saturée étant utilisée comme électrode de référence, les auteurs expliquent l'accroissement de la surtension cathodique avec la quantité d'eau par la formation du proton solvaté $(H_2O)_4H^+$ qui serait moins réactif.

Lanning et Chambers (69) mesurent les valeurs de $E_{1/2}$ correspondant aux acides forts à une électrode de platine poli par rapport au système du ferrocène dans les mélanges eau-acétonitrile. Pour une concentration en H^+ égale à $4 \times 10^{-3} M$ la valeur du potentiel de demi-vague est égale à $-0,540 V$ dans le mélange à 5% d'eau en volume. Ils montrent par voltampérométrie cyclique, que le système est plus lent dans l'acétonitrile que dans l'eau.

Desbarres (70) a proposé un classement de la force des couples acide-base dans l'acétonitrile anhydre à partir des mesures potentiométriques de titrage acide-base à l'électrode de verre et à l'électrode à hydrogène. Chaque acide est caractérisé par un pH à demi-neutralisation, $pH_{1/2}$. On indique sur le tableau II.9 les valeurs de $pH_{1/2}$ déterminées par cet auteur pour les acides que nous avons étudiés dans le mélange eau-acétonitrile.

TABLEAU II.9

| Acide | $pH_{1/2}$ |
|-----------------|------------|
| Perchlorique | 1,9 |
| Sulfurique (I) | 4,6 |
| Chlorhydrique | 6,2 |
| Ammonium | 12,5 |
| Chloracétique | 13,5 |
| Sulfurique (II) | 15,8 |
| Acétique | 17,3 |

Force des acides dans l'acétonitrile anhydre selon Desbarres, J. (70)

L'étude de Critchfield et Jonhson (71) indique que l'acide chlorhydrique est fort dans le mélange à 5% d'eau et que l'acide sulfurique se comporte comme un monoacide fort. Nous avons estimé à 5,5 la valeur du pKa de la deuxième acidité à partir de la courbe de titrage de H₂SO₄ par la morpholine présentée par ces auteurs.

Il est évident que le changement de solvant va apporter des différences sensibles au niveau des coefficients de diffusion des molécules et des ions et que des répercussions en résulteront sur les valeurs des courants limites. Cet aspect sera examiné lors de la présentation des résultats expérimentaux.

II.1.2.3 Comportement des acides forts dans le mélange CH₃CN95%-H₂O 5%

II.1.2.3.1 Comportement du solvant seul

Les domaines d'électroactivité du milieu à une ultramicroélectrode de platine, en absence puis en présence d'électrolyte, sont beaucoup plus étendus que ceux de l'eau. Ceci est vrai aussi bien pour l'étendue du domaine cathodique que du domaine anodique (tableau II.10).

TABLEAU II.10

| | limite cathodique /ECS V | limite anodique /ECS V | domaine cathodique V |
|--|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| eau sans électrolyte | -1,2 | +1,2 | 1,2 |
| Eau + KNO ₃ 0,1M | -1,1 | +1,1 | 1,1 |
| CH ₃ CN 95%/H ₂ O 5% sans électrolyte | -1,6 | +1,9 | 1,6 |
| CH ₃ CN 95%/H ₂ O 5% + (Bu) ₄ NCIO ₄ 0,1M | -1,5 | +1,8 | 1,5 |

Domaines d'électroactivité accessibles avec une UME en Pt de 0,6 μm dans l'eau et dans CH₃CN 95%-H₂O 5% (v/v) en présence et en absence d'électrolyte support.

La courbe $i=f(E)$ relative au solvant pur fait apparaître un signal cathodique de 46 pA à -1,1 V/ECS lié à l'hydrolyse partielle du milieu avec apparition d'acétamide, d'acétate d'ammonium et d'acide acétique.

Les courants résiduels restent du même ordre de grandeur pour une même valeur du potentiel, que l'on opère en présence d'électrolyte ou non (tableau II.11).

TABLEAU II.11

| | -0,300/ECS V | -0,600/ECS V | -1,10/ECS V |
|--|--------------|--------------|-------------|
| CH ₃ CN 95% en absence de sel | 10 pA | 16 pA | 46 pA |
| CH ₃ CN 95% + (Bu) ₄ NCIO ₄ | 8 pA | 15 pA | 38 pA |

Valeurs des courants résiduels dans le mélange CH₃CN 95%-H₂O 5% en absence puis en présence de (Bu)₄NCIO₄ 0,1M (ultramicroélectrode de 0,6 μm).

II.1.2.3.2 Comportement de l'acide perchlorique

Mis à part les valeurs des courants limites les résultats se rapprochent beaucoup de ceux obtenus dans l'eau :

Les courbes intensité-potential, en présence et en absence d'électrolyte, ont des caractéristiques voisines (tableau II.12), (figure II.13).

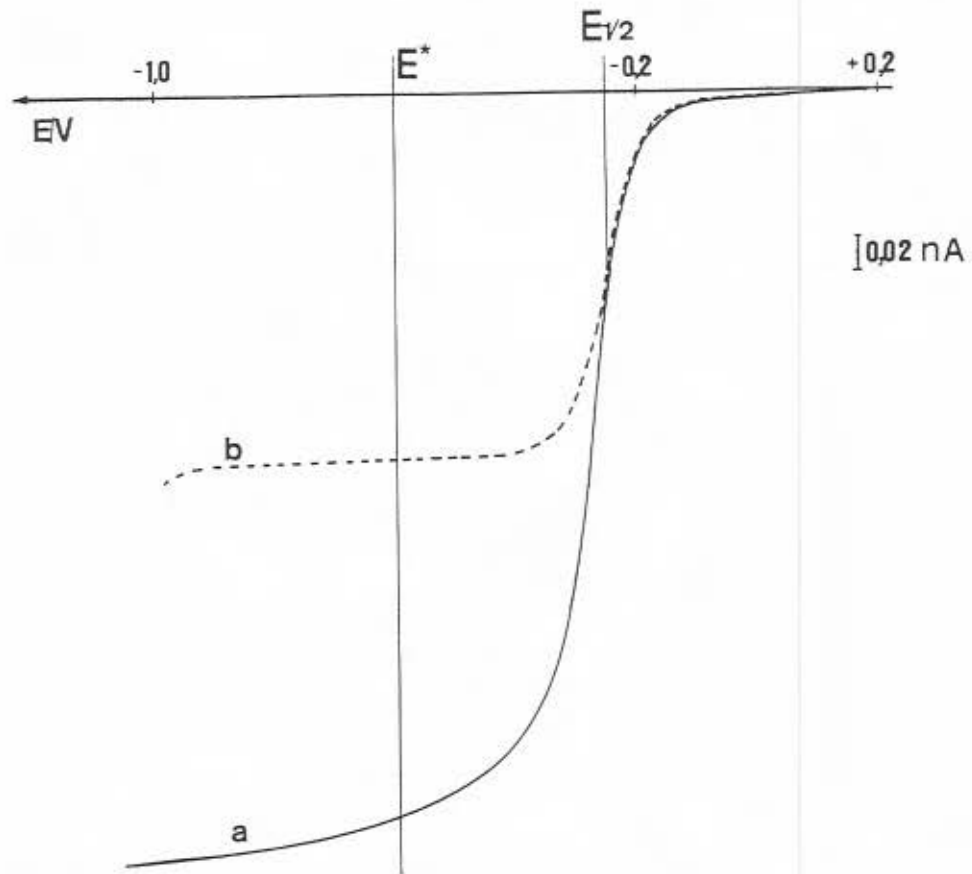


Figure II.13 Voltampérométrie de la réduction de HClO_4 1mM dans un mélange eau-acétonitrile 5%-95% en volume, sur une UME en Pt de $0,6 \mu\text{m}$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, référence ECS: a) sans électrolyte, b) en présence de $(\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ 0,1M. $E^*=-0,600 \text{ V}$.

TABLEAU II.12

| | $E_{1/2}/\text{ECS}$ V | $E_{3/4}-E_{1/4}$ mV | pen- te mV/décade |
|---|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| CH_3CN 95%- H_2O 5% + $(\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ 0,1M | -0,240 | 107 | 75 |
| $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ sans électrolyte | -0,280 | 115 | 79 |

Tableau II.12 Caractéristiques des courbes $i=f(E)$ relatives à HClO_4 10^{-3}M dans le mélange eau-acétonitrile, ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$.

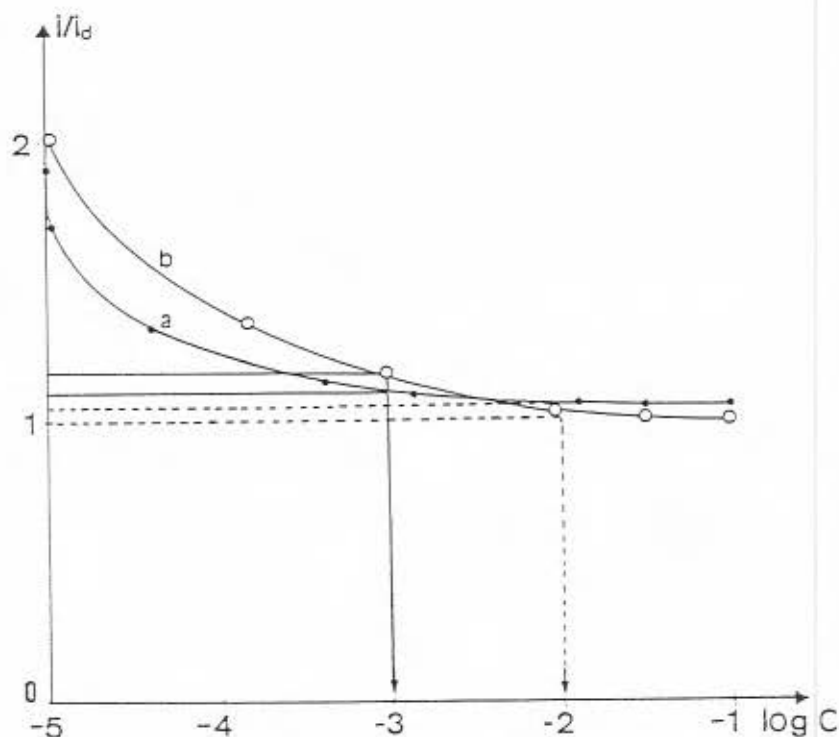


Figure II.14 Relation entre i/i_d et la concentration d'électrolyte support pour l'acide perchlorique 1mM. a) dans l'eau ($E^* = -0,700$ V/ECS) et b) dans le mélange $H_2O-CH_3CN(5\%-95\%)$, $E^* = -0,600$ V/ECS. i/i_d est signalé pour $[sel]/[acide]=1$ (—) et pour $[sel]/[acide]=10$ (----).

La valeur du courant limite est divisée par 1,9 lorsque l'on introduit $(Bu)_4NClO_4$ (PTBA) 0,1M dans le solvant étudié, la mesure étant faite au potentiel $E^* = -0,600$ V/ECS (figure II.13). Ce résultat est le même que celui obtenu en milieu aqueux (cf. tableau II.4).

Comme dans l'eau, l'effet d'électrolyte se manifeste de manière significative dès que celui-ci se trouve à une concentration égale au dixième de celle de l'acide. On constate cependant que l'effet de sel se manifeste plus rapidement dans l'eau (figure II.14). Le terme i/i_d est égal à 1,18 lorsque l'acide et l'électrolyte sont en concentrations égales.

Comme dans l'eau, on observe la linéarité du courant limite avec la concentration en acide en absence d'électrolyte (figure II.15).

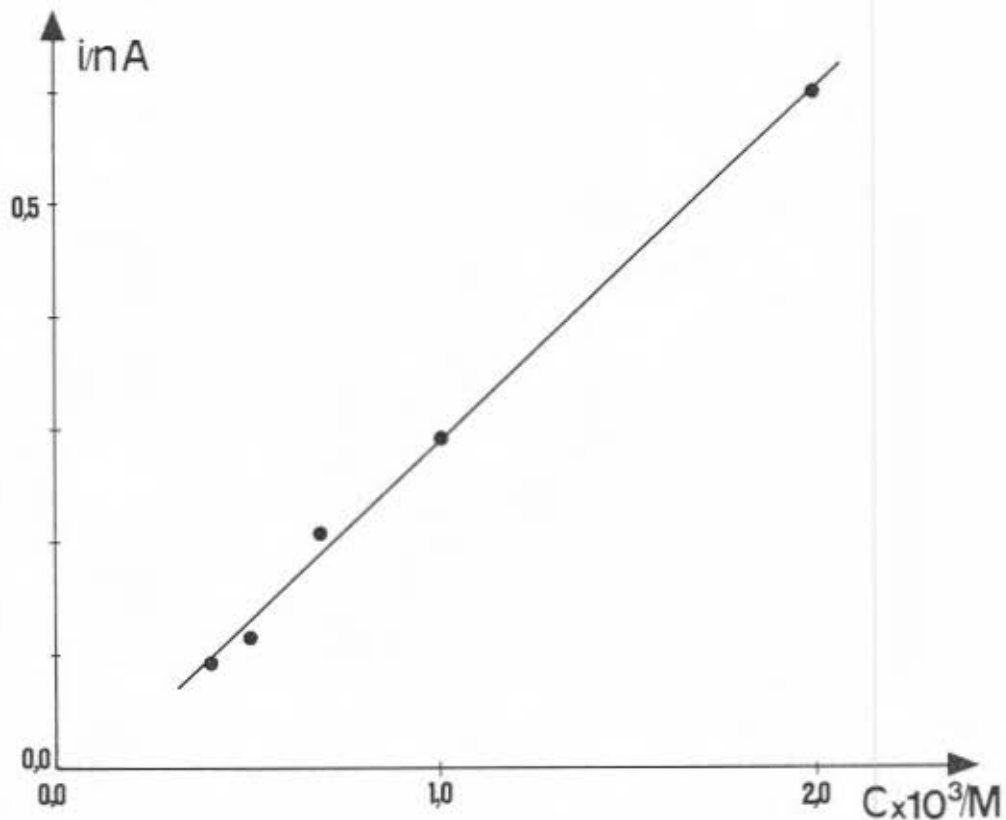


Figure II.15 Variation du courant limite en fonction de la concentration d'acide perchlorique en absence d'électrolyte support dans le mélange eau-acétonitrile. Ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$. $E^* = -0,600 \text{ V/ECS}$.

Compte tenu de la faible valeur des courants mesurés (environ $0,3 \text{ nA}$) la fonction $i = KC_{\text{HClO}_4}$ n'a pas été étudiée pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mM}$.

Les résultats concernant l'acide perchlorique dans l'eau sont donc confirmés dans l'acétonitrile. La différence essentielle entre ces deux solvants se situe au niveau des coefficients de diffusion des espèces. Si l'on compare les courants limites relatifs au ferrocène et au proton (10^{-3} M) en présence d'un excès d'électrolyte, on constate que le rapport $i_{\text{Fc}}/i_{\text{H}^+} \approx 1,6$ (figure II.16). Cette valeur correspond également au rapport existant entre les coefficients de diffusion. Le proton diffuse donc beaucoup moins vite que la molécule de ferrocène.

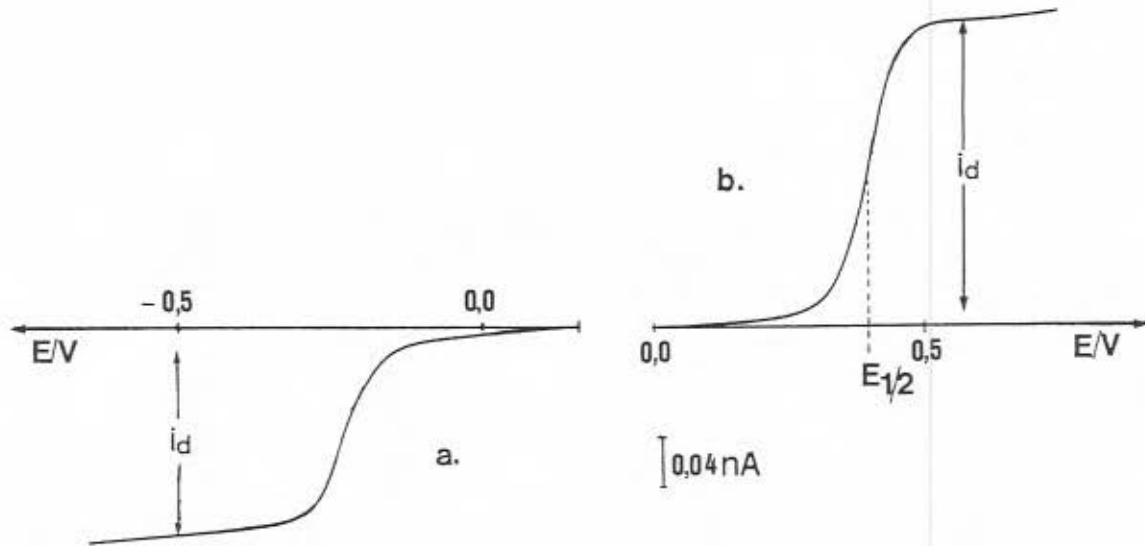


Figure 11.16 Réduction de HClO_4 et oxydation de Fc à une ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$ dans le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (5%-95%), en présence d'électrolyte : (a) HClO_4 1mM et (b) ferrocène 1mM. $E_{1/2\text{Fc}}=0,380 \text{ V/ECS}$

Coetzee et Kolthoff (68) ont calculé le coefficient de diffusion du proton dans l'acétonitrile contenant de l'eau à la concentration $1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Ils sont partis de la valeur de la conductivité équivalente à dilution infinie de l'acide perchlorique $\Lambda^\circ_{\text{HClO}_4}=184,5$, qu'ils ont pu mesurer expérimentalement dans ce milieu, et de la valeur de $\lambda^\circ_{\text{ClO}_4^-}=104,5$ de l'ion perchlorate calculée par Walden et Birr (68,72) pour déduire celle de H^+ ($\lambda^\circ_{\text{H}^+}=80$). L'expression de Nernst permet d'avoir accès à:

$$D^\circ_{\text{H}^+} = \frac{RT\lambda^\circ_{\text{H}^+}}{zF^2} = 2,13 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Cette valeur est de 4,4 fois inférieure à celle déterminée dans l'eau.

Si l'on compare maintenant les valeurs du courant de diffusion de l'acide perchlorique que nous avons obtenues dans l'acétonitrile à 5% d'eau et en milieu aqueux, on constate que :

$$\frac{i_{\text{dH}^+(\text{H}_2\text{O})}}{i_{\text{dH}^+(\text{AN}_{5\%}\text{eau})}} = 5,6$$

lorsque les courants sont mesurés en présence d'électrolyte. Il en résulte que :

$$D_{H^+}(AN_{5\%eau}) = 8,6 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} / 5,6 = 1,5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

Cette diminution du coefficient de diffusion du proton avec l'ajout d'eau avait été signalée par Lanning et Chambers (69) pour des fractions molaires en eau comprises entre 0,0 et 0,2. L'augmentation de la viscosité de la solution ainsi que le changement de la solvatation du proton libre expliquent de telles variations.

Le rapport i/i_d relatif à HClO_4 dans l'acétonitrile a été déterminé par Coetzee et Kolthoff (68) pour une électrode à gouttes de mercure. Il est égal à 1,8. Cette valeur est tout à fait en accord avec celle calculée à partir de l'équation que nous proposons en adoptant les valeurs de $\lambda^\circ_{H^+}$ et $\lambda^\circ_{ClO_4^-}$ déterminées dans l'acétonitrile.

II.1.2.3.3 Comportement des acides chlorhydrique, méthane-sulfonique et silicotungstique

L'ensemble des résultats concernant ces trois composés sont rassemblés dans le tableau II.13 et les figures II.17, II.18, II.19.

Les courants limites relatifs à HCl et HClO_4 en présence d'électrolyte sont 4 fois inférieurs à celui de l'acide silicotungstique ce qui semble indiquer que ce composé se comporte comme un tétraacide fort, comme dans l'eau. Cependant, les mesures de courant n'étant pas toujours reproductibles dans le cas de $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, leurs valeurs doivent être confirmées par des essais complémentaires. On peut remarquer la forme particulière de la courbe relative à l'acide méthanesulfonique qui fait apparaître une variation linéaire de l'intensité avant la vague de réduction.

En absence d'électrolyte, les courants limites sont plus élevés dans le cas de HCl et de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, mais les valeurs i/i_d sont inférieures à la valeur théorique de 2,0. Il faut préciser que la mesure de ce rapport dans le cas de l'acide méthanesulfonique n'est qu'approximative étant donné la forme des courbes expérimentales. Dans le cas de l'acide silicotungstique, le rapport $i/i_d = 1,1$ alors que la valeur théorique est égale à 1,25.

Qualitativement, la faible variation observée est compatible avec le fait que l'on a affaire à un tétraacide. Nous n'avons pas d'explications très précises à avancer au sujet des écarts observés entre les données théoriques et expérimentales. Il n'est pas exclu que des phénomènes d'adsorption

interviennent et perturbent les mesures. On sait, par exemple, que l'acide silicotungstique s'adsorbe très fortement sur les électrodes de platine et de carbone et que cette propriété a été utilisée pour accélérer la cinétique de certains systèmes lents (73). Une étude systématique des phénomènes en fonction de la nature de l'électrode, de la concentration en acide et de la température devrait permettre d'élucider ce problème.

TABLEAU II.13

| | HCl 10 ⁻³ M | CH ₃ SO ₃ H 10 ⁻³ M | H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄] 10 ⁻³ M | HClO ₄ 10 ⁻³ M |
|--------------------------------------|---------------------------|---|--|---|
| i/nA | 0,30 | 0,29 | 0,80 (*) | 0,33 |
| i _d /nA | 0,18 | 0,16 | 0,72 (*) | 0,17 |
| i/i _d à E*=-0,600 V | 1,7 | 1,8 | 1,1 | 1,9 |
| E _{1/2} (UME)/V + sel | -0,32 | -0,25 | -0,24 | -0,25 |
| E _{1/2} (UME)/V sans sel | -0,37 | -0,34 | -0,43 | -0,29 |
| E _{1/2} (microel.)/V | -0,50 | - | - | -0,39 |

Résultats expérimentaux relatifs aux acides chlorhydrique, méthanesulfonique et silicotungstique. Potentiels par rapport à l'ECS. (*) i et i_d peu reproductibles.

D'une manière assez générale, on constate en absence d'électrolyte que les courbes voltampérométriques sont décalées vers les milieux réducteurs par rapport à celles déterminées en milieu perchlorate de tétrabutylammonium. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas de CH₃SO₃H et H₄[Si(W₃O₁₀)₄] pour lesquels on soupçonne l'intervention de phénomènes d'adsorption. Le comportement de l'acide chlorhydrique se rapproche de celui de l'acide perchlorique. Ce déplacement est plus imputable à des variations de potentiel de jonction ou à des effets d'adsorption qu'aux chutes ohmiques.

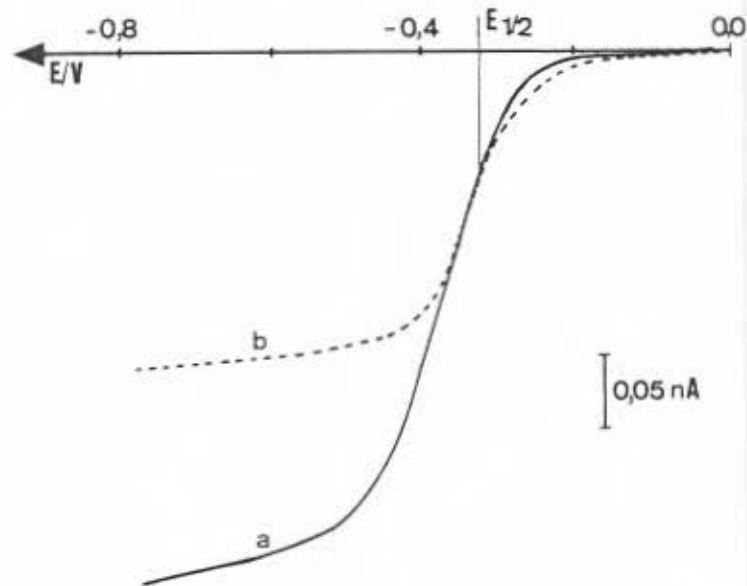


Figure II.17 Réduction de HCl 1mM dans le mélange eau-acétonitrile. Ultramicro-électrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$, référence ECS, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) sans électrolyte, b) en présence de PTBA 0,1M.

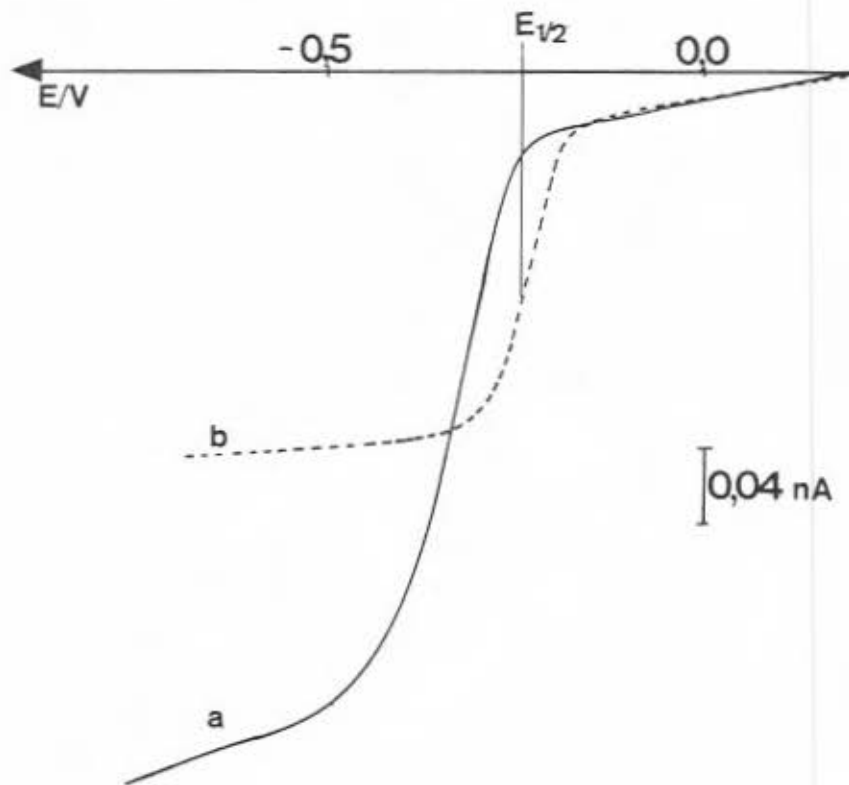


Figure II.18 Réduction de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1mM dans le mélange eau-acétonitrile. Ultramicro-électrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$, référence ECS, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) sans électrolyte, b) en présence de PTBA 0,1M.

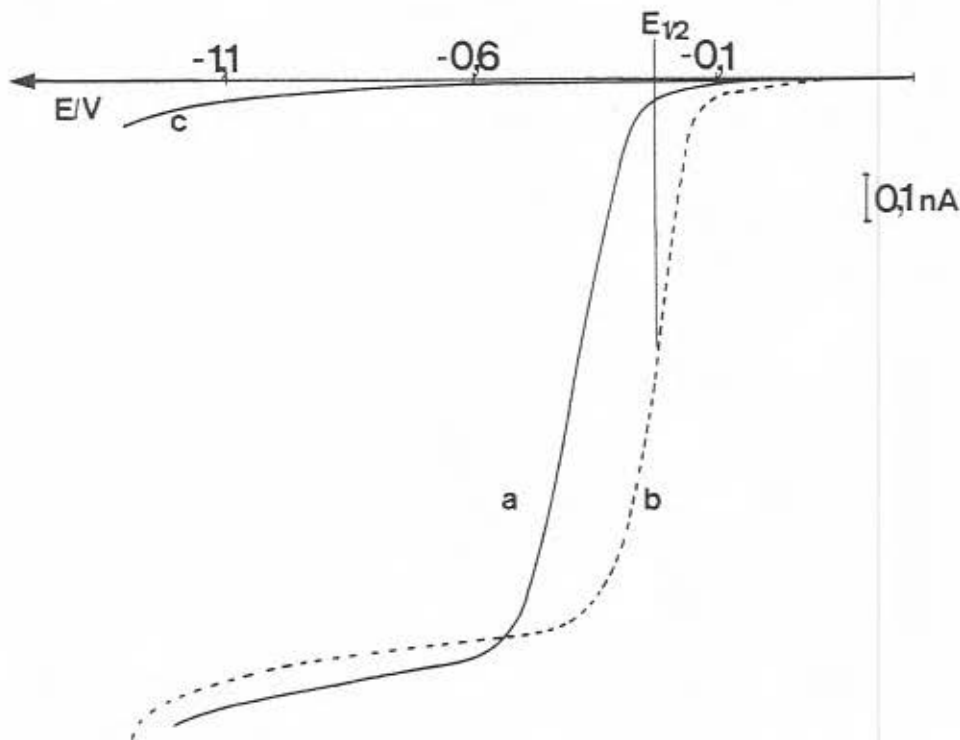


Figure 11.19 Réduction de l'acide $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$ 1mM dans le mélange eau-acétonitrile. Ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu m$, référence ECS, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) sans électrolyte, b) en présence de PTBA 0,1M, c) solvant seul.

La mesure des courants limites en présence d'électrolyte dans le cas de HCl à une ultramicroélectrode et à une électrode tournante classique permet d'évaluer le rapport des densités de courant. Théoriquement il est donné par la valeur :

$$\frac{I_{UME}}{I_{el. \text{ tourn.}}} = 2,05 D_{H^+}^{1/3} \gamma^{1/6} / \omega^{1/2} r$$

où I est la densité de courant, D_{H^+} est le coefficient de diffusion du proton en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, γ la viscosité cinématique en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, ω la vitesse de rotation de l'électrode tournante en s^{-1} et r le rayon de l'ultramicroélectrode en cm. Ce rapport peut être évalué expérimentalement à partir des courants limites et des surfaces des deux électrodes. Dans le cas examiné, les rayons de l'ultramicroélectrode et de l'électrode tournante sont respectivement égaux à $0,6 \mu m$ et 1 mm . On a :

$$\frac{I_{UME}}{I_{el. tourn.}} = (0,17 \times 10^{-9} \text{ A} / 0,36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2) / (22 \times 10^{-6} \text{ A} / 10^{-2} \text{ cm}^2) = 21,5$$

au lieu de 49 prévu théoriquement.

Cet exemple montre un accroissement considérable de la transformation de matière par unité de surface lorsque l'on passe d'une électrode classique à une ultramicroélectrode. Il n'est pas exclu que cette densité de matière à l'électrode conduise à des phénomènes secondaires qui n'apparaissent à l'électrode classique que pour des concentrations beaucoup plus élevées.

II.1.2.4 Comportement de l'acide sulfurique

L'étude de cet acide présente un intérêt particulier dans la mesure où il se comporte comme un monoacide fort dans l'acétonitrile et qu'il est réductible théoriquement en deux étapes successives. Par ailleurs la neutralisation de la première fonction acide permet l'obtention de l'acide anionique HSO_4^- , dont le pK_a a été évalué à 5,5 (71), pour lequel il est intéressant d'examiner les effets liés à la migration.

Les caractéristiques des courbes $i=f(E)$ relatives à l'acide sulfurique, en absence puis en présence d'électrolyte, sont comparées à celles de l'acide perchlorique dans le tableau II.14.

La comparaison des courbes déterminées en présence puis en absence d'électrolyte indifférent ($(\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ 0,1M) conduit à faire les remarques suivantes (figure II.20) :

- En présence de sel, l'acide sulfurique se réduit en deux étapes successives séparées de près de 500 mV. La hauteur de la deuxième vague est de 10% plus élevée que la première, ceci étant la moyenne sur six résultats. On en déduit donc que les coefficients de diffusion du proton et de l'acide anionique HSO_4^- sont voisins dans le mélange 95% CH_3CN -5% H_2O .

TABLEAU II.14

| | | H ₂ SO ₄ 5x10 ⁻⁴ M | HClO ₄ 10 ⁻³ M |
|--------------------------------------|---|--|---|
| ULTRAMICRO- -ELECTRODE | i ₁ | 0,16 nA | 0,33 nA |
| | i ₂ | 0,02 nA | - |
| | i _{1d} | 0,08 nA | 0,17 nA |
| | i _{2d} | 0,09 nA | - |
| | i ₁ /i _{1d} | 1,9 | 1,9 nA |
| | i ₁ + i ₂ | 0,18 nA | - |
| | i _{1d} + i _{2d} | 0,08+0,09=0,17 | - |
| | (i ₁ + i ₂)/(i _{1d} + i _{2d}) | 1,06 | - |
| | E(1/2) ₁ sans électrolyte | -0,30 | -0,29 |
| | E(1/2) ₁ avec électrolyte | -0,26 | -0,25 |
| E(1/2) ₂ sans électrolyte | - | - | |
| | E(1/2) ₂ avec électrolyte | -0,78 | - |
| ELECTRODE TOURNANTE | i _{1d} avec électrolyte | 10,8 μA | 24,2 μA |
| | i _{1d} + i _{2d} avec électrolyte | 21,4 μA | - |
| | E(1/2) ₁ avec électrolyte | -0,36 | -0,39 |
| | E(1/2) ₂ avec électrolyte | -1,01 | - |

Caractéristiques des courbes $i=f(E)$ pour les acides H₂SO₄ 0,5mM et HClO₄ mM à une microélectrode classique ($r=1$ mm) et à une ultramicroélectrode ($r=0,6$ μm) dans le mélange eau-acétonitrile.

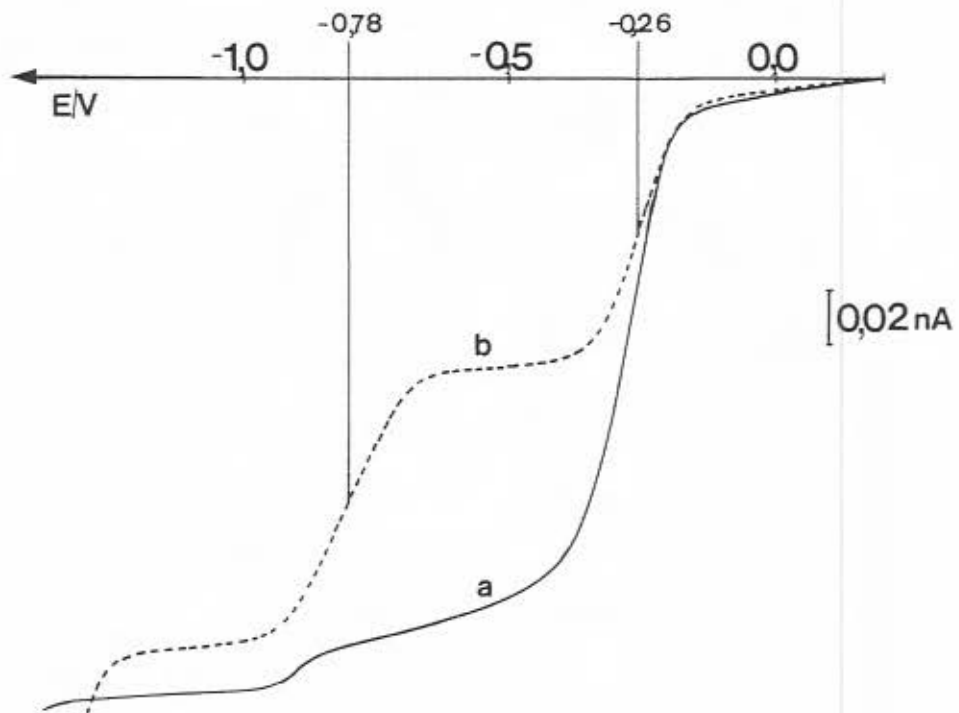


Figure II.20 Réduction de H_2SO_4 0,5mM dans un mélange eau-acétonitrile à une ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$, référence ECS : a) sans électrolyte, b) en présence de PTBA 0,1 M, $v=2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

On constate que les caractéristiques de la première vague sont très voisines de celles établies pour une solution d'acide perchlorique à la même concentration, les concentrations étant exprimées en mole par litre. On remarque également que les potentiels de demi-vague sont généralement plus élevés à l'ultramicroélectrode qu'à l'électrode tournante (figure II.21).

- En absence d'électrolyte la courbe est sensiblement modifiée, la deuxième vague disparaissant pratiquement. La petite vague cathodique vers $-0,90$ V/ECS doit correspondre à une impureté présente dans le milieu car son intensité n'est pas modifiée par l'accroissement de la concentration de H_2SO_4 . Globalement les courants limites à $-1,0$ V sont pratiquement les mêmes en absence et en présence de sel si l'on ne prend pas en compte ce signal parasite. On peut qualitativement exprimer cette différence de comportement de la manière suivante :

- En absence d'électrolyte la solution d'acide sulfurique est constituée par deux espèces réductibles de charges opposées, H^+ et HSO_4^- . Lors de la première étape de réduction qui correspond à la transformation électrochimique du proton solvaté H^+ les ions HSO_4^- participent au transport de courant par migration en se déplaçant vers l'anode du fait de leur charge négative. Ces espèces ne sont donc pas disponibles au niveau de la cathode pour y subir une réduction lorsque l'on atteint un potentiel suffisamment réducteur.

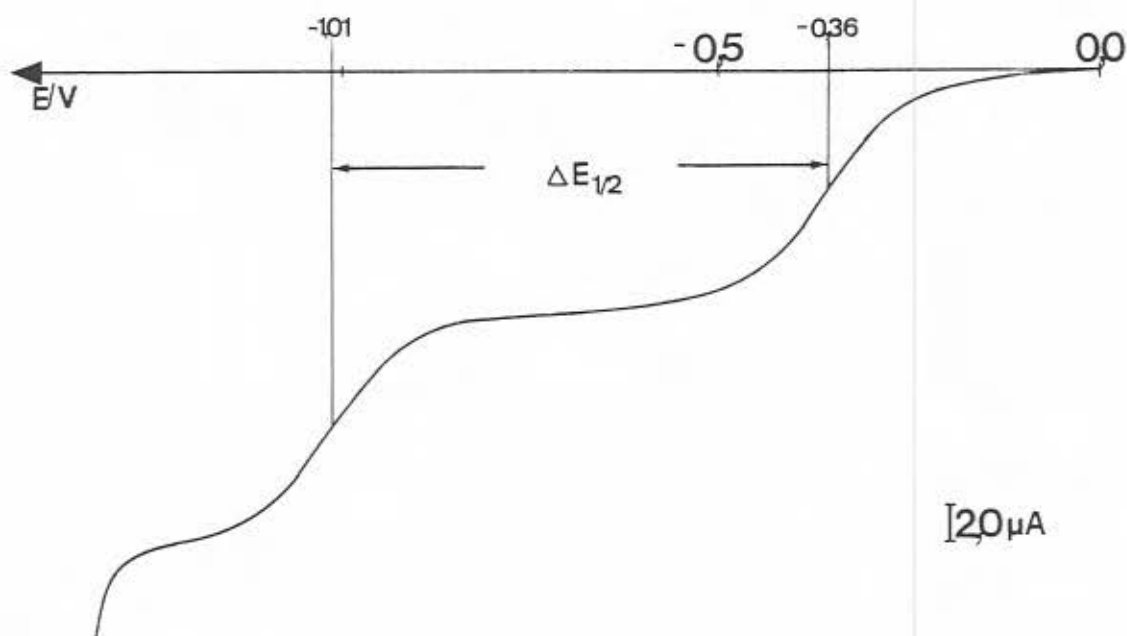


Figure II.21 Réduction de H_2SO_4 $0,5\text{mM}$ dans un mélange eau-acétonitrile à une électrode tournante de platine, $r=1$ mm, en présence de PTBA $0,1\text{M}$. Référence ECS.

- En présence d'électrolyte les ions HSO_4^- ne participent pas à la migration et restent à la cathode pour y être réduits au cours de la deuxième étape.

- L'ajout progressif d'électrolyte entraîne comme prévu une diminution de la première vague et une augmentation de la seconde, alors que la somme des deux vagues reste pratiquement constante (figures II.22 et II.23). On dispose avec l'acide sulfurique d'un exemple particulièrement spectaculaire de l'effet d'électrolyte sur les signaux électrochimiques à une ultramicroélectrode. On voit en particulier que les courbes intensité-potentiel peuvent être sensiblement perturbées lorsque l'on considère le comportement de composés susceptibles d'être réduits en deux étapes, puisque la deuxième étape peut être globalement occultée en absence de sel. Des résultats analogues ont été décrits par Benzakour (32) dans le cas de la réduction de l'iodure de ferricinium, $\text{Fc}^+, \text{I}_3^-$.

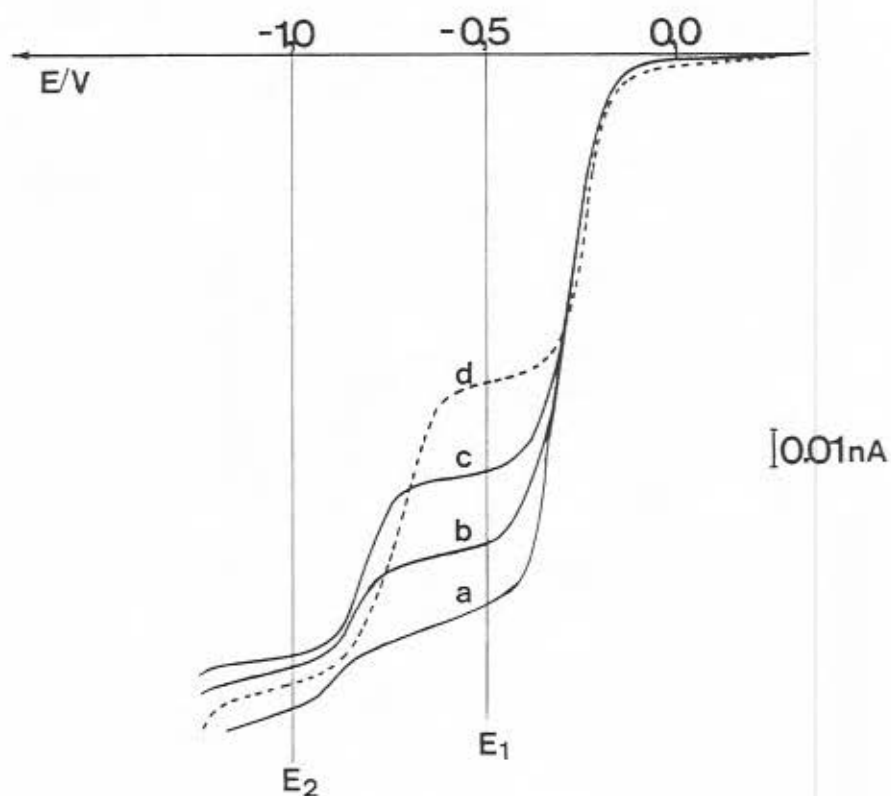


Figure II.22 Ajouts progressifs d'électrolyte support à une solution de H_2SO_4 0,5mM. UME en Pt de $0,6 \mu\text{m}$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) sans électrolyte, b), c), d) en présence de perchlorate de tétrabutylammonium respectivement 0,5mM, 1mM et 0,1M.

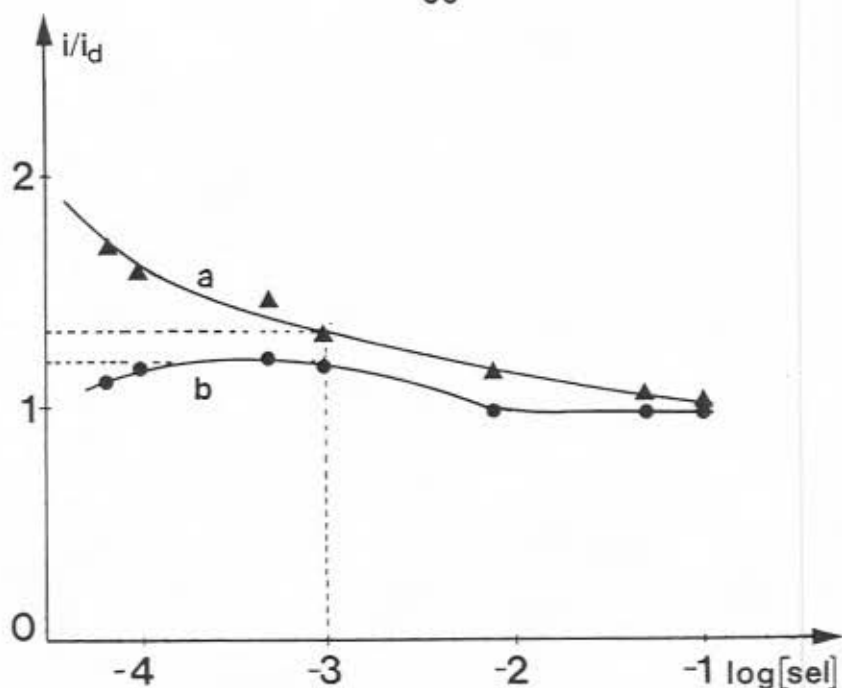


Figure II.23 Variation de i/i_D avec la concentration de PTBA 0,1M pour l'acide sulfurique 1mM: a) i/i_D mesuré sur le palier de la 1ère vague à -0,500 V/ECS, b) i/i_D mesuré sur le palier de la 2ème vague à -0,100 V/ECS. UME en platine ($r=0,6 \mu\text{m}$), $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.1.2.5 Comportement de l'anion acide HSO_4^-

Les courbes intensité-potentiel relatives à l'hydrogenosulfate de tétraéthylammonium en présence puis en absence d'électrolyte sont représentées sur la figure II.24.

En présence de perchlorate de tétrabutylammonium 0,1M, la valeur du courant limite est pratiquement la même que celle correspondant à la deuxième étape de réduction de l'acide sulfurique, ce qui est logique. Par contre, le potentiel de demi-vague est décalé de 150 mV vers les potentiels oxydants dans le cas de l'espèce HSO_4^- . En absence d'électrolyte, on constate que le courant limite diminue conformément aux prévisions : en absence de sel la concentration de l'espèce HSO_4^- électroréductible à la cathode est diminuée de la contribution de cette espèce au transport de courant par migration. Le fait de rajouter un électrolyte supprime cette participation de HSO_4^- au passage du courant électrique et par conséquent entraîne une augmentation du courant limite qui correspond alors à un courant de diffusion pur.

Le rapport $\frac{i}{i_d}$ expérimental est égal à 0,75 (moyenne de 5 essais). Si nous appliquons la formule que nous avons proposée en adoptant les valeurs $\lambda_{\text{HSO}_4^-} = 90$ et $\lambda_{\text{N(Et)}_4^+} = 86,1$ mesurés dans l'acétonitrile anhydre (74) nous aboutissons à la relation :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{1}{1} + 1 \right] \left[2 \cdot \frac{90}{86,1} + 1 \right]^{-1} = \frac{2}{3,1} = 0,65$$

Ce résultat est proche de la valeur expérimentale. Il ne faut pas cependant perdre de vue que cette formule n'est rigoureuse qu'à dilution infinie ou dans le cas où la transformation électrochimique de l'espèce examinée conduit à la formation d'une espèce neutre, ce qui n'est pas le cas ici puisque la réduction de HSO_4^- conduit à la formation d'un dianion SO_4^{2-} . En toute rigueur, cette dernière espèce participe également au transport du courant par migration aux dépens de HSO_4^- . Il en résulte que si l'on tient compte de ce dernier effet, le rapport $\frac{i}{i_d}$ doit être plus élevé que celui que nous venons de calculer. La valeur expérimentale est donc plus cohérente.

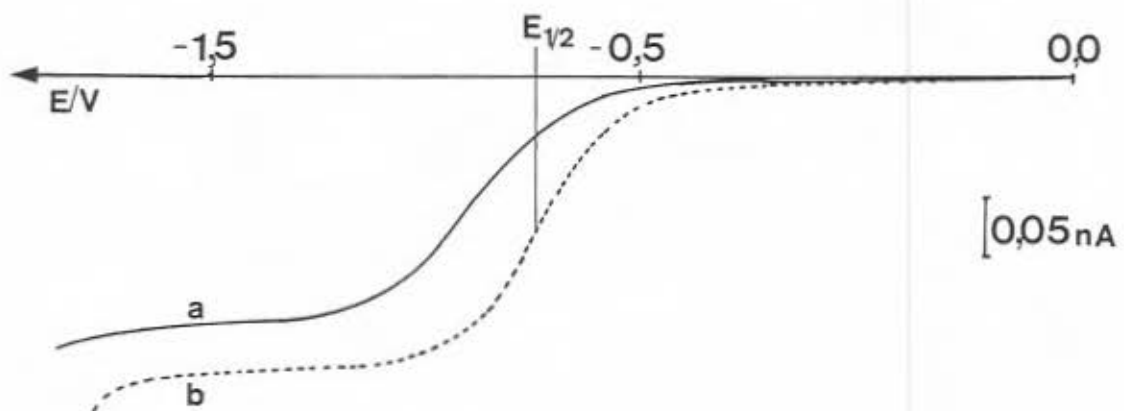


Figure 11.24 Réduction de HSO_4^- dans le mélange eau-acétonitrile 5%-95% en volume sur ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$, référence ECS, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) sans électrolyte, b) en présence de PTBA $0,1 \text{ M}$.

L'apport progressif d'électrolyte (figure II.25) indique que le rapport $\frac{i}{i_d}$ est proche de 1 lorsque la concentration en électrolyte est 10 fois supérieure à celle de l'acide HSO_4^- . Un effet significatif apparaît déjà lorsque la concentration en électrolyte égale celle de HSO_4^- .

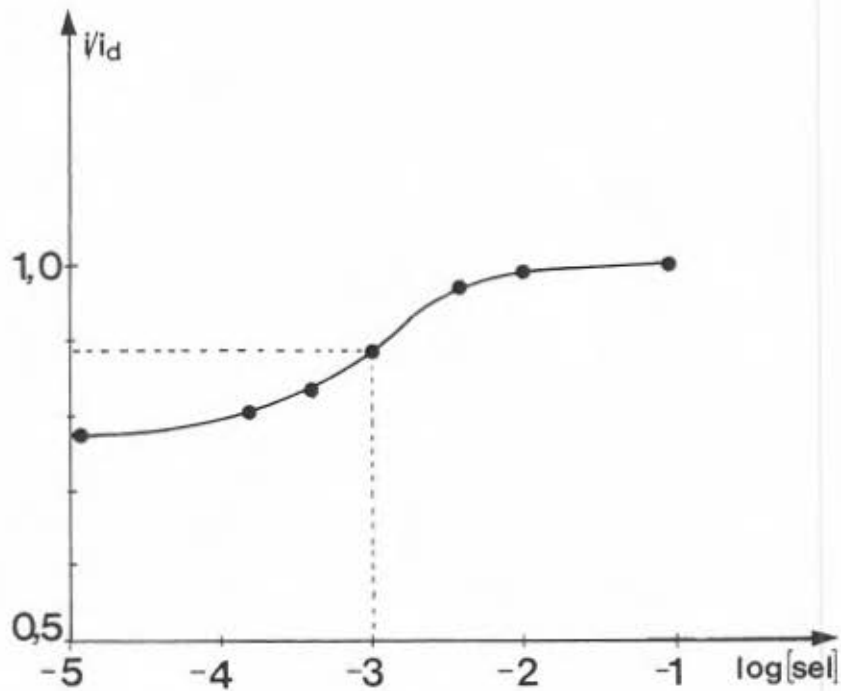


Figure II.25 Variation de i/i_d avec le logarithme de la concentration en perchlorate de tétrabutylammonium pour l'acide HSO_4^- 1mM dans un mélange eau-acétonitrile. UME en platine de $0,6 \mu\text{m}$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.1.2.6 Réduction des acides cationiques du type BH^+

Les études ont porté sur l'ammoniac et sur l'éthanolamine 1,2 protonée par l'acide perchlorique (RNH_3^+), en présence et en absence d'électrolyte. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.15 et les figures II.26 et II.27.

TABLEAU II.15

| Acide mM | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | RNH ₃ ⁺ |
|--|----------------|------------------------------|-------------------------------|
| E _{1/2} /ECS V | -0,25 | -0,60 | -0,80 |
| i/i _d | 1,9 | 2,1 | 1,9 |
| Dx10 ⁵ cm ² .s ⁻¹ | 1,5 | 2,2 | 1,8 |

Données expérimentales relatives à la réduction d'acides cationiques dans l'acétonitrile 95%-eau 5% à une ultramicroélectrode de platine.

Ces deux composés ont des pK voisins dans l'eau (le pK_a de NH₄⁺ est de 9,2 et celui de RNH₃⁺ de 9,5). Ces systèmes acido-basiques étant tout les deux du type BH⁺/B, il est légitime de penser que la force de ces deux bases sera comparable dans l'acétonitrile.

Le premier résultat important à signaler est la similitude de comportement de BH⁺ et H⁺ vis-à-vis des effets d'électrolyte. L'ajout de (Bu)₄NClO₄ dans les solutions de NH₄⁺ et RNH₃⁺ entraîne une division pratiquement par 2 des courants limites.

Les raisonnements qui nous ont permis de préciser les phénomènes dans le cas des acides forts sont donc transposables aux acides cationiques BH⁺, leur réduction conduisant comme dans le cas du proton, à la formation d'une espèce non chargée.

On remarque ensuite que les coefficients de diffusion de NH₄⁺ et de BH⁺ sont inférieurs à celui du proton.

Enfin on constate que les valeurs de E_{1/2} des espèces examinées diffèrent assez sensiblement malgré leurs basicités voisines : l'ion ammonium est plus facile à réduire que l'ion RNH₃⁺. Comme dans le cas des acides forts les valeurs de E_{1/2} sont plus élevées (de 100 à 150 mV) en présence qu'en absence d'électrolyte indifférent.

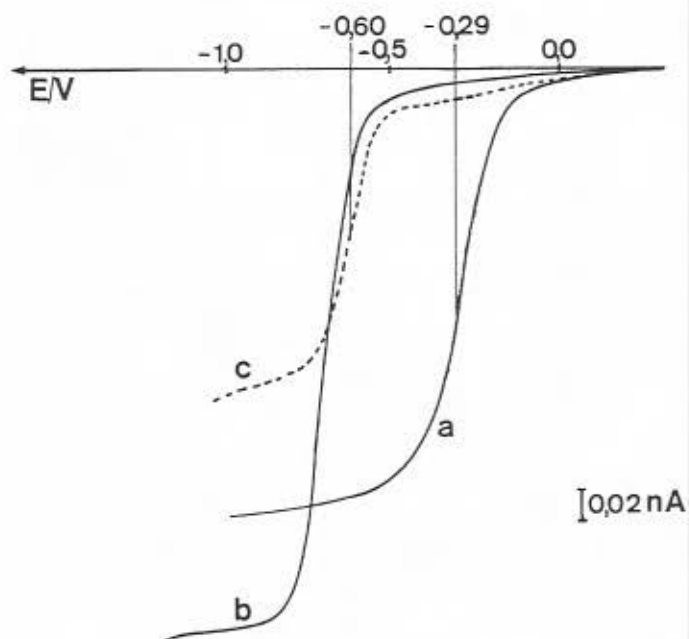


Figure II.26 Réduction de NH_4^+ 1mM formé par ajout de NH_3 à une solution de HClO_4 1mM : a) HClO_4 1mM en absence d'électrolyte, $E_{1/2} = -0,290 \text{ V/ECS}$, b) NH_4^+ 1mM en absence d'électrolyte, c) NH_4^+ 1mM en présence de PTBA 0,1M, $E_{1/2} = -0,600 \text{ V}$.

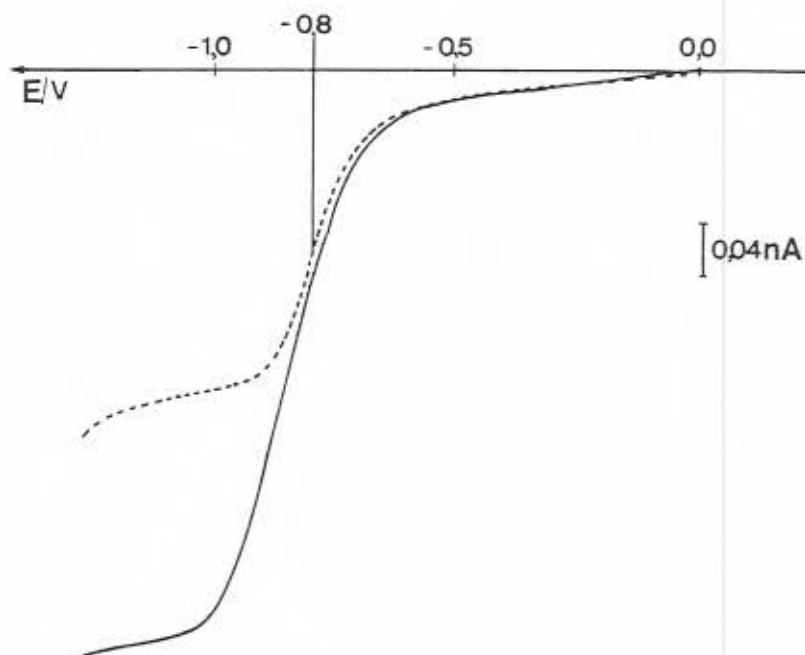


Figure II.27 Réduction de BH^+ 1mM (amine protonée) en absence (—) d'électrolyte et en présence (----) de PTBA 0,1M. $E_{1/2} = -0,800 \text{ V/ECS}$.

II.1.2.7 Réduction des acides moléculaires

Nous avons examiné le comportement des acides acétique, monochloroacétique et dichloroacétique en absence puis en présence de $(\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ 0,1M. Leurs pK_a dans l'eau sont respectivement égaux à 4,7 , 2,9 et 1,3. Il est intéressant de voir si ces composés ont des propriétés voisines de celles de l'acide acétique dans l'eau lorsqu'ils sont mis en présence d'électrolyte support ou bien s'ils se comportent comme des espèces non chargées. Sur un autre plan il est intéressant de pouvoir disposer des courbes relatives à ces acides pour prévoir leur réactivité vis-à-vis de composés basiques tel NH_3 ou les amines et d'étudier l'influence de la présence d'un électrolyte sur les réponses électrochimiques des sels correspondants. Rappelons que, dans l'acétonitrile anhydre, les acides considérés sont plus faibles que dans l'eau, la différence de pK_a étant comprise entre 8 et 12 unités. Le fait d'introduire 5% d'eau renforce le caractère acide de ces composés, mais il est vraisemblable que le gain de basicité qui en résulte pour le solvant ne compense pas les écarts observés en milieu anhydre et que les acides carboxyliques soient probablement plus faibles que dans l'eau.

L'ensemble des résultats concernant les acides carboxyliques sont regroupés dans le tableau II.16 et les figures II.28 à II.31.

TABLEAU II.16

| Acide mM | AcOH | *ClAcOH | Cl ₂ AcOH |
|------------------------------|---------|---------|----------------------|
| $i_{[\text{sel}]} = 0$ | 0,33 nA | 0,15 nA | 0,23 nA |
| $i_{[\text{sel}]} \gg 0$ | 0,29 nA | 0,14 nA | 0,20 nA |
| $E_{1/2} [\text{sel}] = 0$ | -0,90 V | -0,65 V | -0,61 V |
| $E_{1/2} [\text{sel}] \gg 0$ | -0,80 V | -0,55 V | -0,48 V |

Données expérimentales relatives à la réduction d'acides carboxyliques dans l'acétonitrile 95%-eau 5% à une UME de platine. Réf. ECS. *Paliers très mal définis.

On constate en premier lieu que les courbes intensité-potential dans les milieux dépourvus d'électrolyte sont beaucoup plus étalées que celles que l'on obtient dans le cas des acides forts ou des acides HB^+ .

Les quantités $E_{3/4} - E_{1/4}$ sont voisines de 400 à 500 mV. Cela traduit une forte influence de la chute ohmique qui est liée à la faible conductibilité du milieu du fait du caractère moléculaire de ces acides qui se dissocient donc très peu.

L'ajout d'électrolyte "redresse" les courbes sans modifier d'une manière sensible la valeur des courants limites que l'on peut assimiler à des courants limites de diffusion. Si l'on compare les courbes relatives à l'acide perchlorique et à l'acide acétique en présence d'électrolyte on constate que, contrairement à ce qui est observé dans l'eau, le coefficient de diffusion de la molécule d'acide acétique est supérieur (1,7 fois) à celui du proton.

Si l'on se réfère au calcul qui permet de préciser à partir de quelle valeur de pK_a apparaît le phénomène de migration pour les espèces ionisables (cf. page 66) on peut dire que les acides étudiés ont des pK_a inférieurs à 10,0 (si l'on admet que les impuretés conductrices sont à des concentrations de l'ordre de 10^{-5}M).

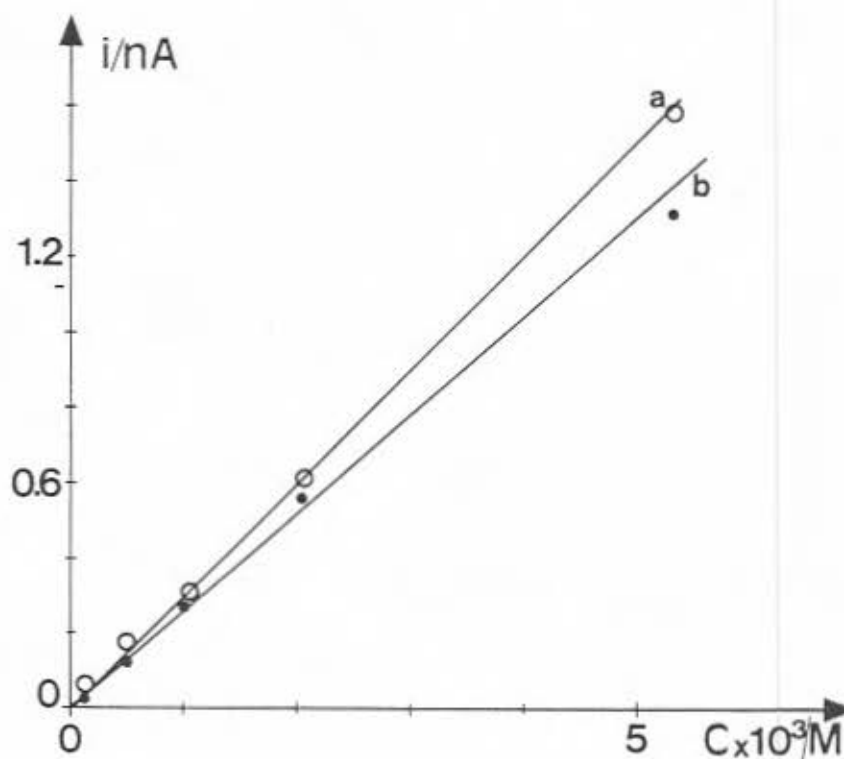


Figure II.28 Variation du courant limite en fonction de la concentration en acide acétique à une ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$, en absence d'électrolyte (a) et en présence de PTBA $0,1\text{M}$ (b).

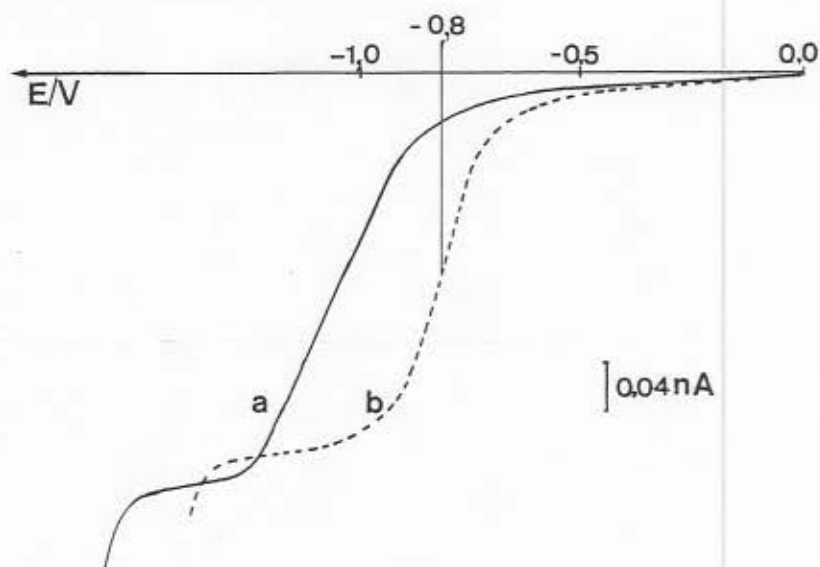


Figure II.29 Réduction de l'acide acétique 1mM, en absence d'électrolyte (a) et en présence de PTBA 0,1M (b), $E_{1/2} = -0,800$ V/ECS. UME de platine de $0,6 \mu\text{m}$.

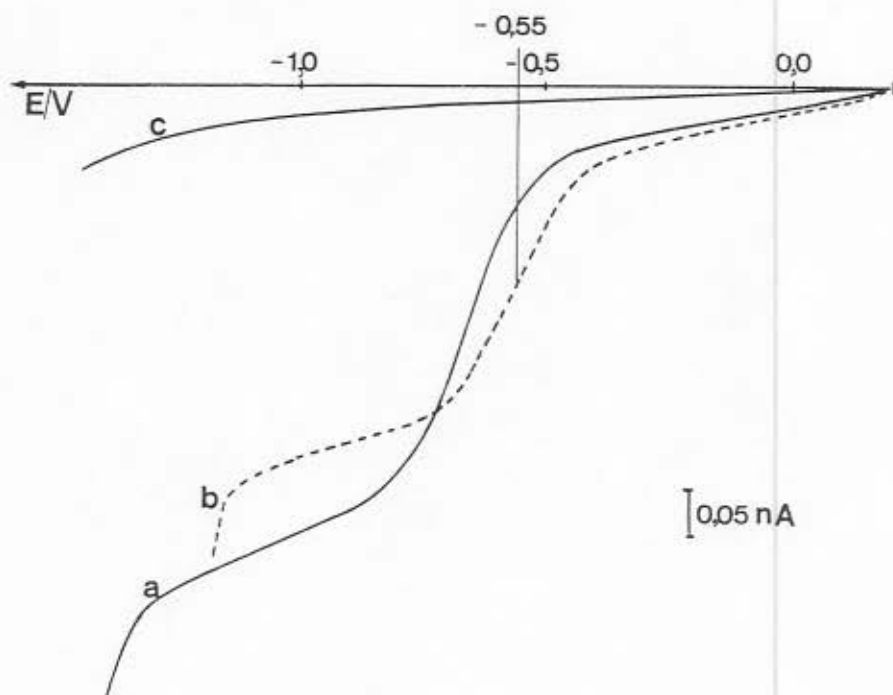


Figure II.30 Réduction de l'acide chloroacétique 1mM en absence d'électrolyte (a) et en présence de PTBA 0,1M (b). Solvant seul (c), $E_{1/2} = -0,55$ V/ECS. Ultramicroélectrode de platine de $0,6 \mu\text{m}$.

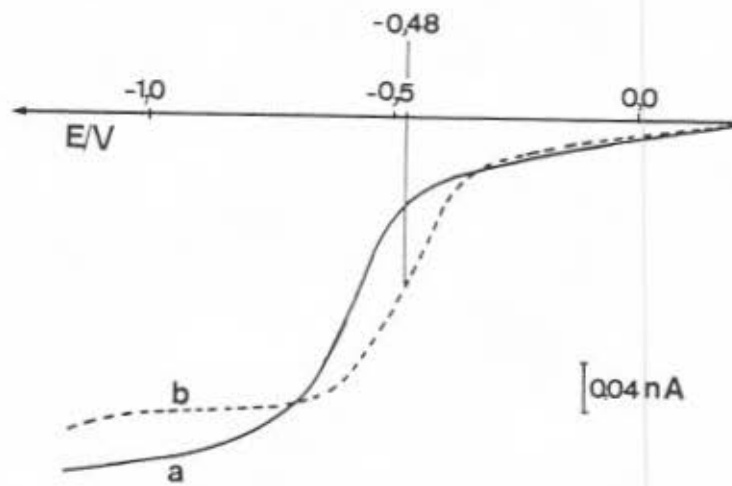


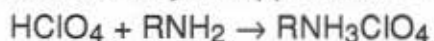
Figure II.31 Réduction de l'acide dichloroacétique 1mM en absence d'électrolyte (a) et en présence de PTBA 0,1M (b), $E_{1/2} = -0,480$ V/ECS. UME en platine, $r = 0,6$ μm .

PARTIE II

PRESENCE DE DEUX ESPECES ELECTROACTIVES DONT AU MOINS UN ACIDE. PHENOMENES D'EXALTATION

II.II.1 FAISCEAU DE COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL AU COURS DU TITRAGE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE PAR L'ÉTHANOLAMINE

La figure II.32 représente l'évolution de la courbe intensité-potentiel d'une solution d'acide perchlorique dans le mélange eau-acétonitrile (5%-95%) lors de l'addition progressive d'éthanolamine 1,2 (symbolisée par RNH₂) en présence d'électrolyte support. La réaction chimique de titrage est la suivante :



Le signal cathodique relatif à la réduction de l'amine protonée apparaît à un potentiel plus négatif de 500 mV ($E_{1/2} = -0,800 \text{ V}$) que celui du proton libre, ce qui était prévisible, la réduction du proton complexé étant plus difficile que celle du proton libre.

Au cours de l'addition d'éthanolamine la vague de réduction du proton libre diminue régulièrement tandis que le signal correspondant à la réduction de RNH₃⁺ apparaît. Le courant total au potentiel E^{**} (-1,00 V/ECS) ne varie pratiquement pas lors de cette réaction acide-base. Au point équivalent (courbe d) la vague du proton a complètement disparu et seule la vague de réduction de l'amine protonée subsiste.

Si l'on compare les courants limites du proton (courbe a) et de l'ion éthanolammonium (courbe d) à la concentration 10⁻³M on constate que le premier est légèrement inférieur au second, dans un rapport de 0,17/0,19. Le coefficient de diffusion de l'ion éthanolammonium est donc 1,1 fois plus important que celui du proton.

En absence d'électrolyte support le même titrage conduit au faisceau de courbes intensité-potentiel de la figure II.33. En comparant les courants limites de HClO₄ et de RNH₃⁺ClO₄⁻ à la même concentration, le courant limite relatif à l'amine protonée est de 15% plus important que celui de l'acide perchlorique. De plus, en absence d'électrolyte, les chutes ohmiques sont beaucoup plus importantes comme le montre la comparaison des courbes F et G de la figure II.33.

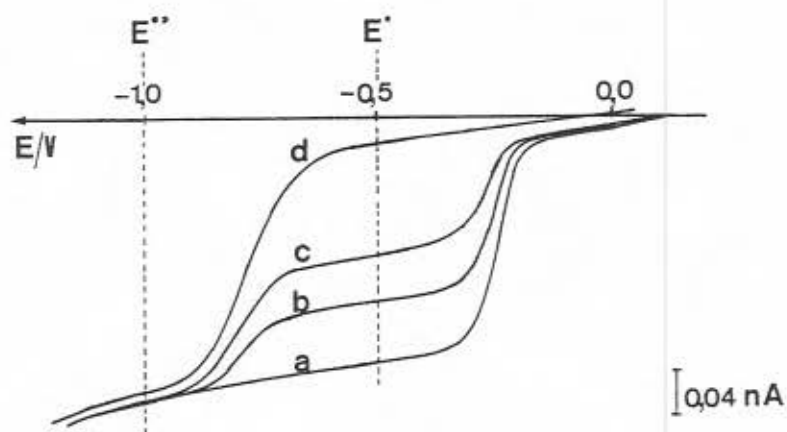


Figure II.32 Evolution des courbes intensité-potential au cours du titrage de HClO_4 par l'éthanolamine en présence de PTBA 0,1M. UME en platine, $r=0,6 \mu\text{m}$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) HClO_4 1mM, b), c), ajouts successifs de 0,05 ml d'éthanolamine 0,1M, d) Ajout de 0,1 ml d'éthanolamine 0,1M. Courants limites comparés aux potentiels $E^*=-0,500 \text{ V/ECS}$ et $E^{**}=-1,000 \text{ V/ECS}$.

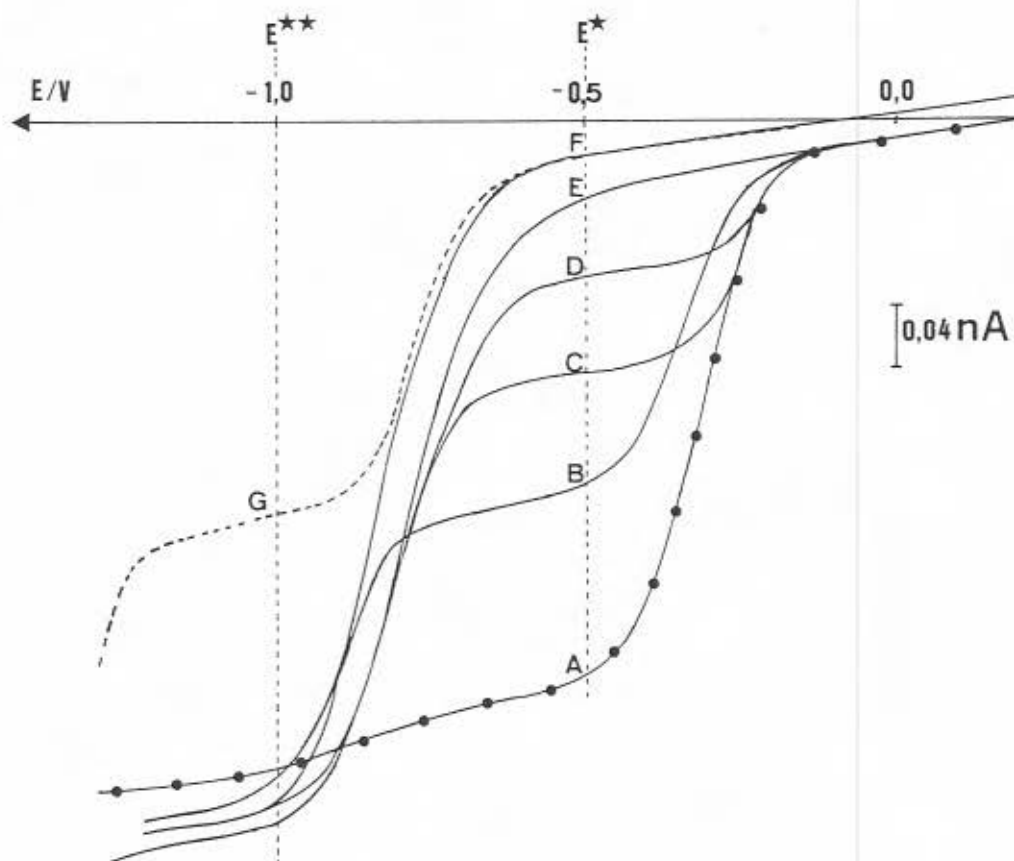


Figure II.33 Evolution des courbes intensité-potential au cours du titrage de HClO_4 par l'éthanolamine en absence d'électrolyte support. UME en Pt, $r=0,6 \mu\text{m}$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: A) HClO_4 1mM, B), C), D), E), ajouts successifs de 0,05 ml d'éthanolamine 0,1 M, F) excès de 0,05 ml d'éthanolamine 0,1M, G) ajout de $(\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ 0,1M après le point équivalent (courbe F). Courants limites comparés aux potentiels $E^*=-0,500 \text{ V/ECS}$ et $E^{**}=-1,000 \text{ V/ECS}$.

Si, qualitativement, on observe toujours la diminution de la vague de l'acide fort au profit de celle de l'amine protonée, on remarque que cette diminution n'est plus régulière comme le montre la figure II.34 représentant les variations des hauteurs des vagues du proton fort et du cation RNH_3^+ en présence et en absence d'électrolyte. Si dans les deux cas on peut mettre en évidence sans ambiguïté le point équivalent, puisque, après le point équivalent, le courant limite ne varie plus, l'exploitation de la courbe ampérométrique en absence d'électrolyte indifférent n'est pas évidente pour estimer l'avancement de la réaction.

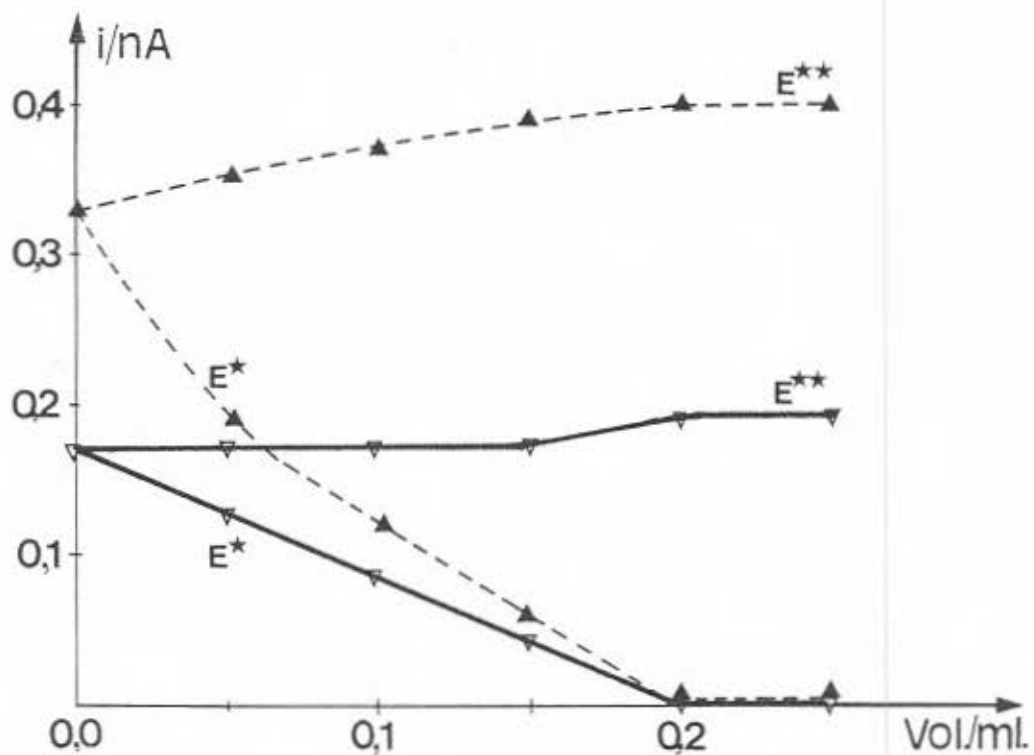


Figure II.34 Titrage de l'acide perchlorique 1mM par l'éthanolamine. Evolution du courant limite aux potentiels $E^* = -0,500$ V/ECS et $E^{**} = -1,000$ V en fonction du volume d'amine ajoutée : (---) en absence d'électrolyte et (—) en présence de PTBA 0,1M. Ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu\text{m}$.

En analysant les courbes de la figure II.34, on remarque qu'en début de titrage et en absence d'électrolyte, le courant de H^+ est bien le double de celui en présence d'électrolyte indifférent, puis le courant limite du proton diminue de moins en moins rapidement au fur et à mesure que l'on ajoute l'amine : c'est-à-dire qu'un même ajout d'amine en début de titrage provoque une diminution de courant beaucoup plus importante qu'en fin de titrage.

Si l'on s'attarde sur la courbe C de la figure II.33, correspondant au demi-point équivalent, où les quantités de H^+ et de RNH_3^+ sont équivalentes, on constate que le courant limite du proton a diminué de 64% par rapport au courant initial et que celui de l'amine protonée a atteint 66% de sa valeur finale. Le courant limite de RNH_3^+ apparaît donc multiplié par un facteur de 1,32 ($66/50$) et celui de H^+ par un facteur de 0,72 ($36/50$).

Ce dernier fait, la diminution du courant limite du cation qui se réduit en premier, n'est pas mentionné par Lingane et Kolthoff (28) lors de l'étude du mélange K^+ et Tl^+ (cf. section I.2.5) puisqu'ils avaient ajouté Tl^+ dans une solution de K^+ ; ils n'ont donc pu constater que l'amplification du courant limite du potassium.

Interprétation

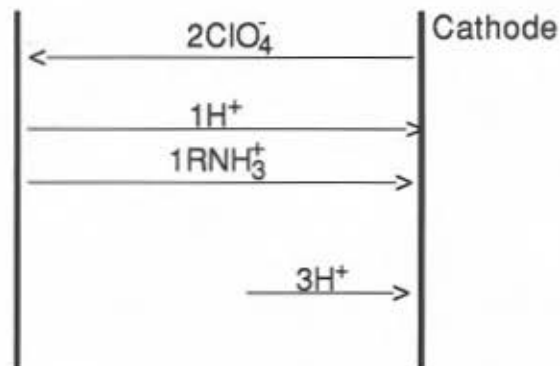
Nous allons montrer que les faits observés ne constituent pas un phénomène d'exaltation des courants de migration de RNH_3^+ par le proton (ou de K^+ par Tl^+), comme c'est le cas lorsque la réduction des ions potassium est précédée par celle de l'oxygène, mais qu'il s'agit d'un simple effet d'électrolyte. Cet effet peut être interprété très aisément à partir de la représentation schématique de Benzakour.

Par souci de simplification nous admettrons l'égalité des mobilités absolues, ce qui se traduit par l'égalité de toutes les conductivités équivalentes limites et de tous les coefficients de diffusion, hypothèse qui peut être critiquable dans l'eau mais pas dans le mélange eau-acétonitrile où la mobilité du proton est très réduite.

Si l'on envisage la situation au demi-point équivalent, le même nombre de H^+ et de RNH_3^+ vont arriver par diffusion et par unité de temps quand on se place au potentiel E^{**} d'après notre hypothèse simplificatrice.

Quand on est sur le palier de réduction des ions H^+ (potentiel E^*), si on suppose que $3H^+$ arrivent à l'électrode par diffusion par unité de temps, le courant nécessaire à leur réduction sera assuré par le déplacement de $2ClO_4^-$, $1H^+$ et $1RNH_3^+$.

Au potentiel E^* :



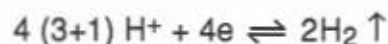
En effet la réduction des 3 H^+ selon la réaction :



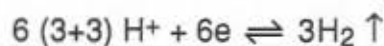
nécessite 3 électrons. Le courant en solution est transporté par la migration des ions H^+ , RNH_3^+ et ClO_4^- .

La moitié du transport sera assuré par ClO_4^- , 1/4 par H^+ et 1/4 par RNH_3^+ puisque nous avons admis l'égalité de toutes les mobilités.

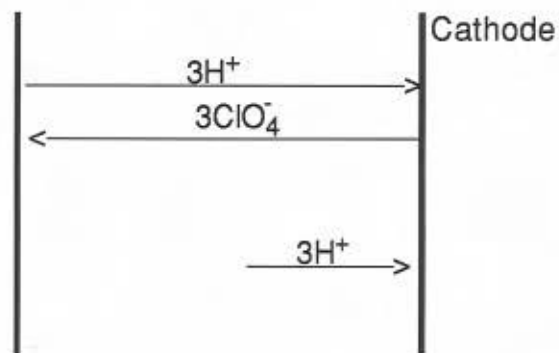
$1HClO_4$ et $1RNH_3ClO_4$ transportent en solution 4 charges or, au potentiel E^* , les ions H^+ qui arrivent à la cathode par migration sont réduits et la charge qu'ils transportent sera donc consommée pour leur propre réduction. Sous ces conditions, $1HClO_4$ et $1RNH_3ClO_4$ ne fournissent que 3 charges pour la réduction des protons qui diffusent. La réaction globale à l'électrode sera alors :



et non pas



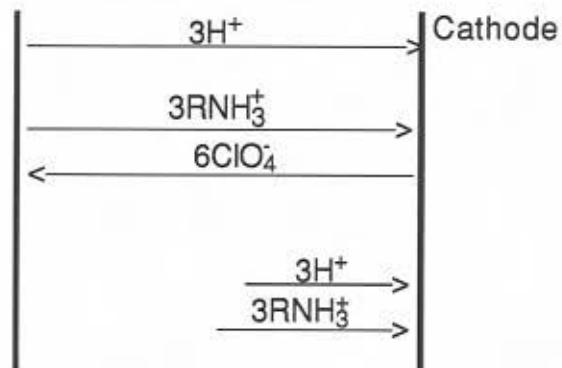
comme cela se produirait si l'on envisageait la réduction de $HClO_4$ en absence de $RNH_3^+ClO_4^-$ selon le schéma :



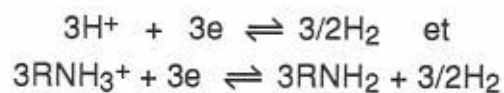
Le rôle de RNH_3ClO_4 au potentiel E^* est donc celui d'un électrolyte indifférent qui minimise le courant de migration des ions H^+ et par voie de conséquence le courant limite d'un facteur de $6/4=1,5$. Le courant limite du proton en présence de RNH_3ClO_4 correspond à 66,6% du courant limite en absence d'amine protonée (expérimentalement on trouve 72%).

Au potentiel E^{**} on assiste à la réduction des ions H^+ et RNH_3^+ à la fois.

Au potentiel E^{**}

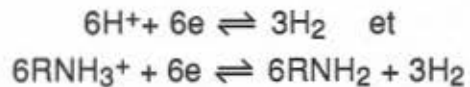


La réduction des 3H^+ et des 3RNH_3^+ qui arrivent à la cathode par diffusion selon les réactions :



est assurée grâce au passage d'un courant de 6 électrons par unité de temps transportés en solution par 3HClO_4 et $3\text{RNH}_3\text{ClO}_4$.

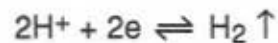
Les réactions électrochimiques globales sont donc :



ce qui correspond à la somme des courants limites d'une solution de HClO_4 et d'une solution de RNH_3ClO_4 prises séparément. Ainsi globalement au potentiel E^{**} il n'y a pas de phénomène d'exaltation. Si maintenant on fait la différence entre la réaction globale au potentiel E^{**} et la réaction au potentiel E^* , on trouve les réactions qui ont lieu au niveau de la deuxième vague, c'est-à-dire:



et



La deuxième vague n'est donc pas propre à la réduction de l'acide faible puisque des protons s'y réduisent aussi et c'est cette dernière réduction qui est responsable de l'augmentation de la hauteur de la deuxième vague. Cette deuxième vague est amplifiée par un facteur de 1,33 (8/6), expérimentalement on trouve 1,32.

Les réactions étudiées aboutissant à la formation d'espèces électriquement neutres (H_2 et RNH_2), la représentation schématique est relativement rigoureuse et traduit correctement les phénomènes comme le montre la bonne concordance avec l'expérience.

II.II.2 EXALTATION APPARENTE D'UNE ESPÈCE MOLÉCULAIRE EN PRÉSENCE D'UNE ESPÈCE IONIQUE

On envisage ici les mélanges acide acétique-ferricinium et acide acétique-proton dans le milieu eau-acétonitrile.

Il est indiqué dans la littérature que les phénomènes d'exaltation ont lieu uniquement lorsque la transformation d'une espèce ionique est précédée par celle d'une molécule (cas du mélange $\text{Na}^+ + \text{O}_2$). A priori nous ne voyons pas pourquoi ce phénomène n'aurait pas lieu lorsque l'ordre des transformations est inversé. C'est ce que nous allons montrer en utilisant des raisonnements schématiques que nous allons vérifier expérimentalement pour deux cas.

II.II.2.1 Etude du mélange acide acétique-cation ferricinium

Dans le mélange acétonitrile-eau, (95%-5%) l'acide acétique est un acide très faible ($pK_a > 10$), il se trouve donc à plus de 99,9% sous forme moléculaire. Son potentiel de demi-vague se situe à $-0,90$ V/ECS. Dans ce milieu le potentiel du système Fc^+/Fc est de $0,45$ V/ECS. La réduction électrochimique du cation ferricinium précède donc celle de l'acide acétique. L'utilisation d'un milieu hydro-organique permet de stabiliser le cation ferricinium dont la stabilité est réduite dans plusieurs solvants organiques (75,76). Sa dégradation s'accompagne de la disparition de sa couleur bleue caractéristique au profit d'une couleur jaune.

II.II.2.1.1 Prévisions

Soit un mélange constitué d'hexafluorophosphate de ferricinium et d'acide acétique dans les proportions 1:10 .

En présence d'électrolyte la courbe intensité-potentiel relative au mélange est la suivante (figure II.35) :

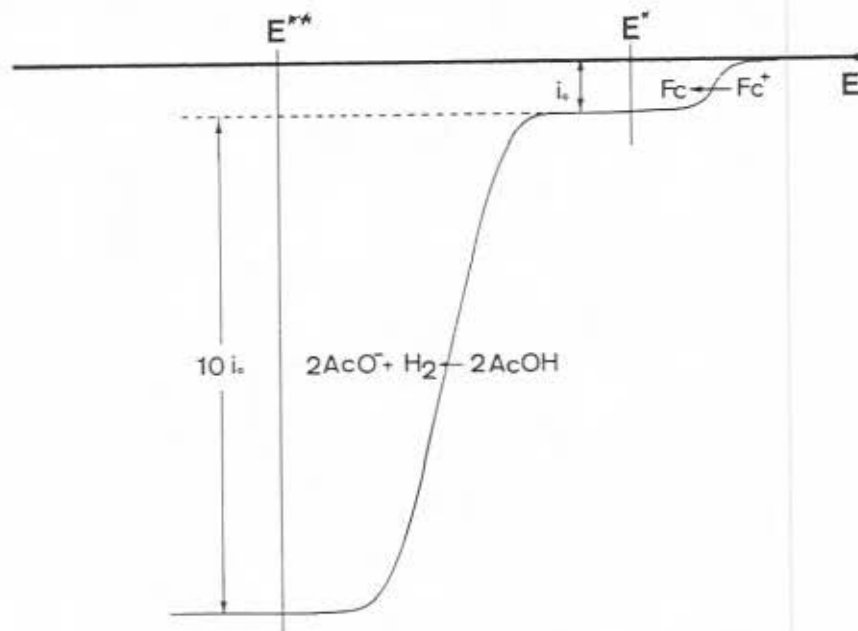
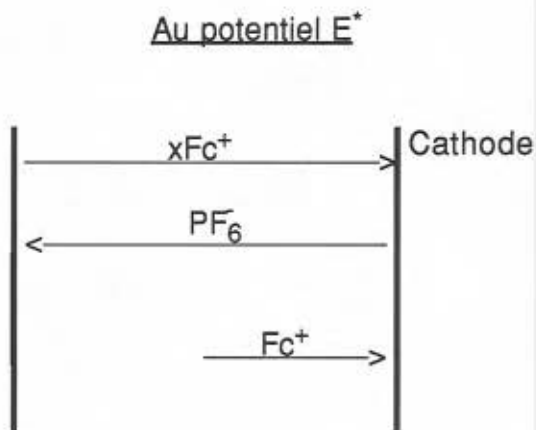


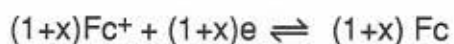
Figure II.35 Courbe théorique de réduction d'un mélange de ferricinium à la concentration C_0 et d'acide acétique à la concentration $10C_0$, en présence d'électrolyte support.

En absence d'électrolyte, au potentiel E^* situé sur le palier de la vague des ions Fc^+ , une partie de ces ions arrivent par diffusion et une autre par migration.

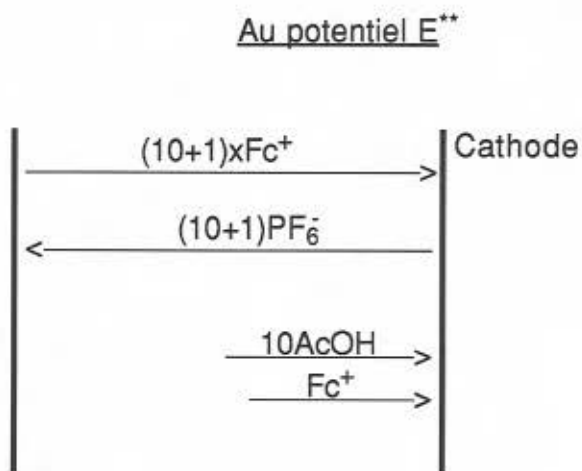


Le courant nécessaire pour la réduction des ions ferricinium qui arrivent par diffusion sera transporté en solution par la migration des ions Fc^+ et PF_6^- . Si on admet qu'un seul ion Fc^+ arrive à la cathode par diffusion, le courant nécessaire à sa réduction sera transporté par $1PF_6^-$ et xFc^+ , où x représente le rapport des mobilités entre le cation et l'anion, étant donné que le courant transporté par les xFc^+ qui migrent sera utilisé pour leur propre réduction.

La réaction électrochimique qui a lieu à ce potentiel est donc :



Au potentiel E^{**} l'acide acétique est réduit, et le passage du courant nécessaire à cette réduction est assuré par les seuls ions en solution PF_6^- et Fc^+ .

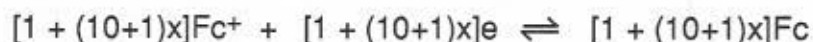


Pour la réduction de 10 molécules d'acide acétique selon la réaction :



il faut un courant de 10 électrons par unité de temps. Ce courant sera transporté par $10 \cdot x\text{Fc}^+$ et 10PF_6^- étant donné que celui transporté par les $10 \cdot x\text{Fc}^+$ est destiné à leur propre réduction.

Les réactions électrochimiques qui ont lieu globalement à ce potentiel sont :



La hauteur de la deuxième vague est donc proportionnelle à :

$$k [1 + (10+1)x + 10 - (1+x)] = k [10x + 10]$$

Si l'acide acétique était seul en solution à la même concentration, la hauteur de sa vague serait proportionnelle à $k \cdot 10$.

Le courant d'exaltation correspond donc à la hauteur de la deuxième vague du mélange $\text{Fc}^{++} \text{AcOH}$ diminuée de la hauteur de la vague de l'acide acétique en absence d'ions ferricinium. Il est donc proportionnel à :

$$i_{\text{exal}} = k(10x + 10) - k \cdot 10 = k \cdot 10x$$

où x représente le rapport des conductivités équivalentes limites $\frac{\lambda_{\text{Fc}^+}^0}{\lambda_{\text{PF}_6^-}^0}$ et $k \cdot 10$ le courant de l'acide acétique en absence d'ion ferricinium. Le courant d'exaltation est donc indépendant de la concentration des espèces ioniques et ne dépend que de la concentration de la molécule AcOH . Si les conductivités équivalentes limites sont voisines, le phénomène d'exaltation devrait se traduire par le doublement de la vague de l'acide acétique.

II.II.2.1.2 Vérification expérimentale :

La figure II.36 montre qu'en présence de Fc^+ à la concentration $8 \times 10^{-4}\text{M}$ la vague de réduction de l'acide acétique 10^{-3}M est multipliée par un facteur 1,9 ce qui est en bon accord avec nos prévisions.

L'ajout de l'électrolyte support TBAP à la concentration 0,1M se traduit par la réduction de moitié de la hauteur de la première vague relative à la

réduction des ions Fc^+ , tandis qu'au niveau de la deuxième vague l'effet d'exaltation disparaît et on retrouve la hauteur de vague d'une solution d'acide acétique en présence d'électrolyte support.

Les données du tableau II.17 sont très instructives puisqu'elles montrent l'influence pratique de la concentration en ions Fc^+ sur le phénomène d'exaltation. Ce tableau est à comparer avec la figure II.12 relative à l'influence de la concentration en acide fort sur la manifestation de l'effet d'électrolyte et le rôle joué par les impuretés conductrices du milieu.

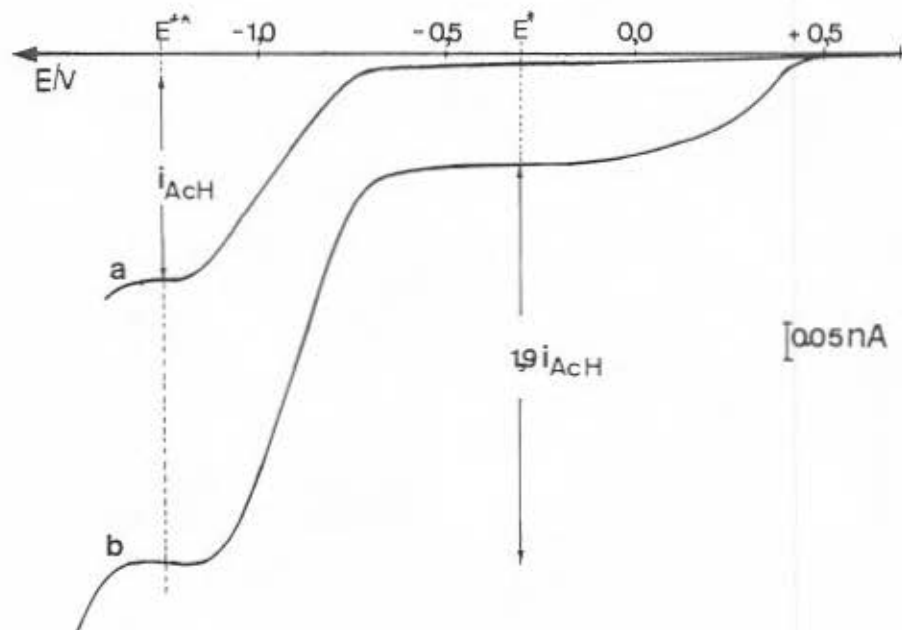


Figure II.36 Exaltation de la vague de réduction de l'acide acétique par la réduction préalable de l'ion Fc^+ . a) $AcOH$ $10^{-3}M$ seul, b) réduction de Fc^+ $8 \times 10^{-4}M$ en présence de $AcOH$ $10^{-3}M$.

TABLEAU II.17

| $[Fc^+]M$ | $i_l (CH_3COOH)$ | i_{exal}/nA |
|----------------------|------------------|---------------|
| 0 | 0,28 | - |
| 2×10^{-5} | 0,35 | 0,07 |
| 6×10^{-5} | 0,41 | 0,13 |
| $1,2 \times 10^{-4}$ | 0,48 | 0,20 |
| 2×10^{-4} | 0,53 | 0,25 |
| 4×10^{-4} | 0,54 | 0,26 |

Données expérimentales relatives à la réduction de CH_3COOH 1mM en présence de quantités variables de l'ion Fc^+ en absence d'électrolyte support. Ultramicroélectrode en platine de $0,6 \mu m$.

On voit que la présence d'impuretés conductrices intervient sur le nombre de transport des ions Fc^+ et donc sur le courant d'exaltation. Celui-ci atteint des valeurs qui se rapprochent des valeurs attendues quand la concentration en impuretés ioniques devient négligeable devant celle des ions ferricinium.

II.II.2.2 Etude du mélange acide acétique-acide perchlorique

L'acide perchlorique étant un acide fort dans le milieu acétonitrile-eau le traitement théorique est a priori le même que dans le cas précédent. On s'attend donc au doublement de la vague de l'acide acétique.

L'expérience ne confirme pas nos prévisions : la figure II.37 montre que la hauteur de la vague de réduction de l'acide acétique à la concentration $10^{-3}M$ demeure insensible à la réduction préalable de l'acide perchlorique à la même concentration.

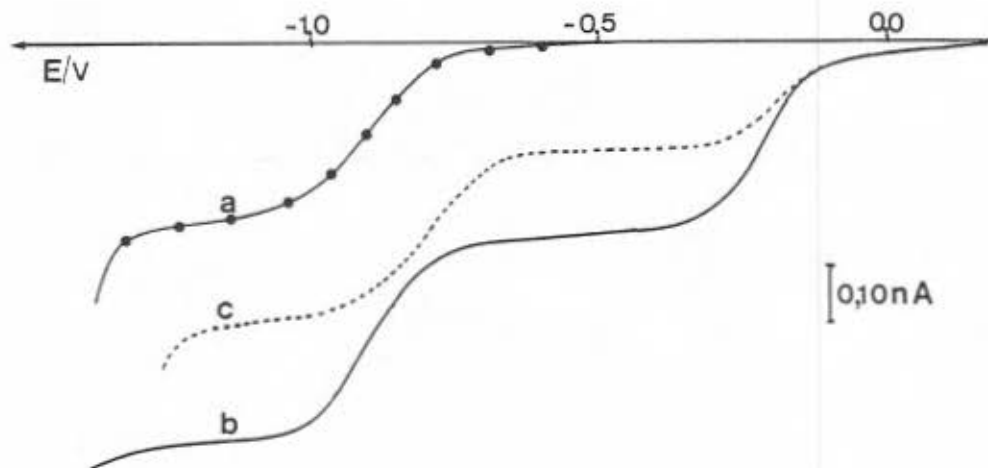


Figure II.37 Réduction d'un mélange d'acides acétique 1mM et perchlorique 1mM - (a) acide acétique seul, en absence d'électrolyte - (b) mélange des acides acétique et perchlorique en absence (—) d'électrolyte - (c) mélange des acides acétique et perchlorique en présence (----) de PTBA 0,1M. UME en platine de 0,6 μm , réf. ECS.

Tentative d'interprétation

Lors des considérations théoriques nous avons négligé la présence des ions acétate formés au niveau de l'électrode lors de la réduction de l'acide acétique.

Ces ions acétate dans le cas du mélange $\text{AcOH} + \text{Fc}^+$ participent au transport du courant dans la couche de diffusion et peuvent donc a priori modifier le nombre de transport des ions ferricinium. Comme dans les solvants organiques toutes les mobilités ioniques sont voisines le remplacement d'un certain nombre d'ions hexafluorophosphate par des ions acétate aura un effet minime.

Dans le cas du mélange acide acétique-acide perchlorique le rôle des ions acétate n'est pas simplement celui d'un ion transporteur de courant, ils deviennent de véritables réactifs puisqu'ils constituent une base relativement forte dans le milieu. Leur rencontre avec les protons de l'acide perchlorique,

arrivant à l'électrode soit par diffusion soit par migration, conduit à la formation d'acide acétique moléculaire qui n'est pas sensible au phénomène de migration électrique.

Si la non-manifestation du phénomène d'exaltation paraît évidente dans le cas d'un grand excès d'acide acétique par rapport à la concentration en proton libre, ceci est moins évident dans le cas inverse.

Une étude systématique de l'influence des concentrations respectives en acide acétique et acide perchlorique devrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes. Nous aborderons à nouveau cette discussion au niveau de l'interprétation du phénomène d'exaltation observé dans le cas de l'acide acétique dans l'eau.

II.II.3 ANALYSE DU COURANT LIMITE DE L'ACIDE ACÉTIQUE DANS L'EAU EN ABSENCE D'ÉLECTROLYTE

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la première partie de ce chapitre, malgré la confusion des vagues relatives aux espèces AcOH et H⁺, en présence d'électrolyte, le courant limite relatif à la réduction de l'acide acétique est conforme à son taux de dissociation calculé à partir de son pK_a.

En effet le courant limite d'un acide fort à la concentration 10⁻³ est de 1,7 nA tandis que celui de l'acide acétique à la même concentration est de 0,44 nA. D'après la relation :

$$\frac{i_{dHCl}}{i_{dAcOH}} = \frac{C_0 D_{H^+}}{C_0(\alpha D_{H^+} + (1 - \alpha) D_{HA})}$$

avec $D_{H^+} = 8,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{HA} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on déduit un degré de dissociation α pour l'acide acétique de 13,6%, tandis que la relation $\text{pH} = 1/2 \text{ pK}_a - 1/2 \log C_0$ conduit à une valeur de α égale à 13,3%. Donc, en présence d'électrolyte, au voisinage de l'ultramicroélectrode, la dissociation de l'acide faible n'est pas plus forte qu'au sein de la solution.

La comparaison du taux de dissociation de l'acide acétique nous permet d'estimer la part du courant limite due à la molécule AcOH et celle due au proton libre.

$$i_{\text{lim AcOH}} = i_{\text{dAcOH}} + i_{\text{dH}^+} = kC_o ((1 - \alpha) D_{\text{HA}} + \alpha D_{\text{H}^+})$$

On trouve ainsi $i_{\text{dAcOH}} = 0,211 \text{ nA}$ et $i_{\text{dH}^+} = 0,229 \text{ nA}$

En absence d'électrolyte, à moins qu'un phénomène complémentaire n'intervienne, on s'attend à ce que le courant d'électrolyse de la molécule AcOH reste invariable et que le courant des protons libres double.

Donc $i_{\text{lim}}^{\circ} \text{AcOH}$ en absence d'électrolyte serait égale à :

$$i_{\text{lim}}^{\circ} \text{AcOH} = 2 i_{\text{dH}^+} + i_{\text{dAcOH}} = 0,67 \text{ nA}$$

Or la valeur expérimentale est de 0,92 nA. Le courant limite expérimental est donc plus important que le courant attendu. Après ce qui a été vu dans les sections précédentes sur les phénomènes d'exaltation, on est tenté de les faire intervenir dans ce cas. Ainsi la molécule AcOH pourrait exalter le courant de migration des H^+ .

Si le milieu d'étude était l'acétonitrile où les coefficients de diffusion du proton et de l'ion acétate sont voisins, la valeur du courant d'exaltation serait proche de i_{dAcOH} et par voie de conséquence :

$$i_{\text{lim}}^{\circ} \text{AcOH} = 2 (i_{\text{dH}^+} + i_{\text{dAcOH}}) = 0,88 \text{ nA}$$

valeur proche du courant expérimental 0,92 nA.

Ainsi l'effet d'exaltation tel qu'il a été envisagé aurait pu rendre compte des phénomènes observés.

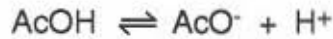
Par contre si l'on envisage les coefficients de diffusion des ions H^+ et AcO^- dans l'eau on trouve :

$$i_{\text{exal}} = 0,211 \times (8,6 \times 10^{-5} / 1,1 \times 10^{-5}) = 1,65 \text{ nA}$$

ce qui conduirait à un courant limite en absence d'électrolyte de 2,32 nA qui est plus de deux fois supérieur au courant observé expérimentalement.

Si l'on compare le cas de l'acide acétique dans l'eau et celui du mélange acide acétique-acide perchlorique dans le milieu eau-acétonitrile, où il

n'y a pas d'effet d'exaltation, et si l'on tient compte de la réactivité des ions acétate au niveau de l'électrode, on comprend qualitativement que si la réaction de AcO^- avec les H^+ est totale dans le milieu $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$, les espèces AcO^- et H^+ peuvent coexister dans l'eau, même si la présence d'une grande quantité d'ions acétate déplace l'équilibre,



vers la gauche.

En tenant compte du courant d'exaltation observé, soit

$i_{\text{exal}} = 0,92 - 0,67 = 0,25 \text{ nA}$ on peut estimer le nombre de transport effectif du proton dans cette expérience par la relation :

$$i_{\text{exal}} = i_{\text{dAcOH}} \frac{t_{\text{H}^+}}{(1 - t_{\text{H}^+})}$$

On trouve $t_{\text{H}^+} = 0,54$

Cette valeur est très inférieure au nombre de transport calculé à partir de la formule :

$$t_{\text{H}^+} = \frac{C_0 \lambda_{\text{H}^+}}{C_0 \lambda_{\text{H}^+} + C_0 \lambda_{\text{AcO}^-}}$$

qui donne une valeur de 0,89.

Etant donné la très grande valeur de la conductivité équivalente limite du proton dans l'eau, le nombre de transport ne donne pas une bonne estimation du pourcentage de protons présents dans la couche de diffusion. Pour avoir une meilleure idée de ce pourcentage on calcule le rapport $\frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{autres ions}}}$ qui est de 0,15 si l'on n'envisage que l'intervention des ions acétate. Dans ce cas la condition d'électroneutralité ne serait pas respectée dans la couche de diffusion. Ce rapport est environ de 0,30 si l'on envisage la présence d'un cation, ayant une conductivité proche de celle de AcO^- fourni par le milieu pour assurer l'électroneutralité.

En conclusion les ions acétate formés à la cathode par réduction de l'acide acétique réduisent le nombre de transport de H^+ en déplaçant l'équilibre $\text{AcOH} \rightleftharpoons \text{AcO}^- + \text{H}^+$ vers la gauche et par l'augmentation du nombre total d'ions dans la couche de diffusion. L'étude des courants limites en fonction de la

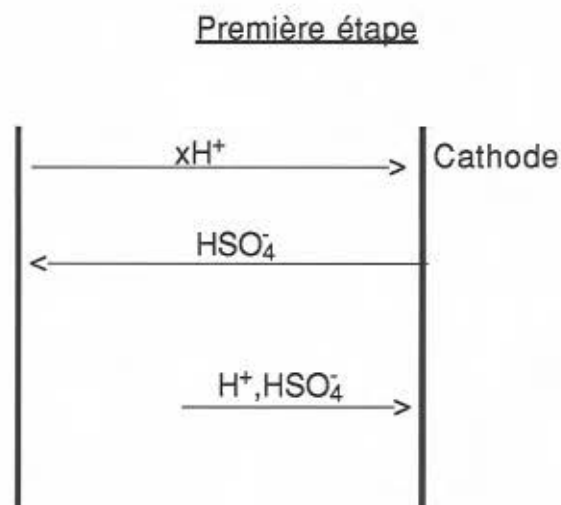
concentration en acide acétique aurait dû nous aider à interpréter les phénomènes mais malheureusement les paliers de diffusion, très proches du mur de réduction de l'eau, ne sont pas bien définis pour une étude précise.

II.II.4 CAS DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LE MÉLANGE ACÉTONITRILE-EAU

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, l'acide sulfurique se dissocie dans ce milieu pour donner les ions H^+ et HSO_4^- . Il s'agit d'un cas particulier où l'on est en présence d'un électrolyte dont les deux ions sont électroréductibles comme c'est le cas de Fc^+, I_3^- envisagé par Benzakour (32).

Sur la courbe de la figure II.20 on remarque que, tandis qu'en présence d'électrolyte l'acide sulfurique présente deux vagues successives correspondant respectivement à la réduction de H^+ et de HSO_4^- , en absence d'électrolyte la deuxième vague disparaît pratiquement. C'est cette absence de deuxième vague que nous allons interpréter dans cette section.

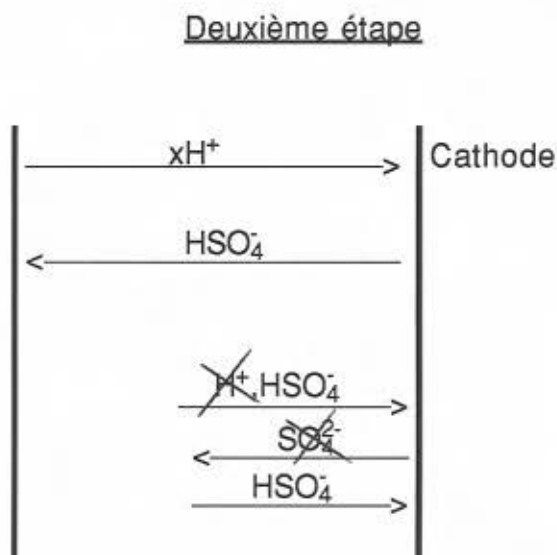
La représentation schématique au niveau de la première vague, correspondant à la réduction du proton libre, est la suivante :



Si l'on admet que, par unité de temps, un proton accompagné d'un ion HSO_4^- arrivent par diffusion à la cathode, le courant nécessaire pour réduire ce

proton sera transporté en solution par xH^+ et $1HSO_4^-$, où x représente le rapport entre les mobilités de H^+ et de HSO_4^- . Les xH^+ se réduisant au potentiel de l'électrode, ils transportent le courant nécessaire à leur propre transformation. $1HSO_4^-$ qui assure le passage du courant nécessaire à la transformation du H^+ qui diffuse. Donc c'est le $1HSO_4^-$ arrivant à la cathode par diffusion qui repart immédiatement pour que la réduction du proton ait lieu. C'est cet argument qui avait été avancé par Benzakour (32) pour expliquer l'absence de deuxième vague dans le cas de Fc^+, I_3^- .

Si l'on envisage les phénomènes globalement au niveau de la deuxième vague, on a le schéma suivant :



Le potentiel de l'électrode est suffisamment bas pour que les espèces H^+ et HSO_4^- puissent être réduites.

Examinons tout d'abord le devenir des espèces qui arrivent à la cathode par diffusion. La réduction des ions HSO_4^- , qui ne peuvent arriver à l'électrode que par diffusion, selon la réaction :



produit l'anion basique SO_4^{2-} qui peut réagir avec un proton qui diffuse pour reformer un ion HSO_4^- . Ensuite il faudrait envisager la réaction des SO_4^{2-} avec les xH^+ arrivant par migration.

On aboutit à un mécanisme complexe où le courant ne serait transporté que par SO_4^{2-} et HSO_4^- au niveau de la couche de diffusion. Ce processus ressemble beaucoup à celui envisagé pour le mélange $\text{AcOH} + \text{HClO}_4$ (les ions sulfate jouant le rôle de base comme les ions acétate).

Nous voyons donc que si l'on ne veut pas se limiter à l'intervention des seules espèces existant en solution comme l'a fait Benzakour, les interprétations sont beaucoup plus compliquées, surtout si les produits formés à l'électrode réagissent avec les espèces en solution.

Des études théoriques et expérimentales sont actuellement en cours au Laboratoire pour tenir compte du rôle des espèces formées à l'électrode au niveau du transport du courant.

CONCLUSION

L'analyse du comportement ultramicroélectrochimique des acides forts dans l'eau nous a permis de quantifier les effets d'électrolyte sur les courants limites correspondant à la réduction du proton.

La formule proposée implique que le nombre de transport du proton reste constant quelle que soit la distance vis-à-vis de l'électrode. Elle explicite le rôle de la charge de l'anion associé mais ne fait pas intervenir les conductivités équivalentes des ions mis en jeu lorsqu'il n'y a pas de convection comme dans le cas de l'ultramicroélectrode à disque.

L'étude détaillée du système du proton dans l'eau a montré que les caractéristiques essentielles des courbes intensité-potential étaient en première approximation conservées lorsque l'on passait d'une électrode classique à l'ultramicroélectrode.

La grande étendue du domaine d'électroactivité dans l'acétonitrile a permis de confirmer ces résultats et de les généraliser aux acides chargés BH^+ et HA^- . L'acide sulfurique en absence d'électrolyte est réduit en une seule étape alors qu'il en apparaît deux lorsque l'on opère en milieu ionisé. On voit ici les précautions qu'il y a lieu de prendre pour définir les processus électrochimiques engageant plusieurs étapes de réduction en absence d'électrolyte.

L'étude du comportement de l'acide acétique dans l'eau montre que l'ajout d'un électrolyte indifférent entraîne une diminution sensible du courant limite. Une estimation des concentrations minimales en espèce électroactive compatibles avec l'apparition de l'effet d'électrolyte a été effectuée. Elle fait intervenir la concentration des traces conductrices non électroactives du solvant utilisé d'une part, le pK_a et la concentration de l'acide moléculaire d'autre part.

L'examen des effets apportés par la présence d'une espèce électroactive sur le signal voltampérométrique relatif à une seconde espèce, ces deux entités pouvant être ioniques ou moléculaires, a permis de dégager quelques conclusions susceptibles d'intéresser l'analyste :

- si les deux espèces électroactives sont ioniques il n'y a pas de phénomène d'exaltation du courant de migration et les résultats expérimentaux peuvent s'interpréter aisément à partir des effets d'électrolyte.

- l'exaltation du courant de migration d'une espèce ionique a bien lieu même si sa transformation électrochimique précède celle de l'espèce moléculaire. Dans ce

cas, si les mobilités ioniques sont voisines, le phénomène se traduit par le doublement de la vague de la molécule.

- l'interprétation des phénomènes de migration peut être très complexe lorsque les deux espèces électroactives en solution engagent la réduction de la même particule (ici le proton dans le cas du mélange H^+ -AcOH), et que cette réduction s'accompagne de la formation au niveau de l'électrode d'espèces pouvant réagir chimiquement avec cette particule (comme l'anion basique AcO^-).

Nous pensons avoir montré l'importance de la maîtrise des phénomènes qui régissent le transport de matière électroactive par migration pour analyser correctement les réactions et résoudre les problèmes analytiques dans les milieux très peu ionisés en utilisant les ultramicroélectrodes. Un effort important doit encore être réalisé pour améliorer la prévision des effets d'exaltation, en particulier lorsque des réactions chimiques se produisent à l'électrode au cours des transformations électrochimiques.

ANNEXE I

**ETUDE DE L'EFFET D'ELECTROLYTE SUR LE COUPLE
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ A UNE UME**

ETUDE DE L'EFFET D'ELECTROLYTE SUR LE COUPLE

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ A UNE UME

A.I.1 INTRODUCTION

Nous avons examiné la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ seul et l'oxydation de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ seul à une ultramicroélectrode de platine. L'objectif de cette étude était double : d'une part vérifier la validité de nos hypothèses de départ pour le rapport i/i_d , d'autre part comparer les résultats obtenus pour le système H^+/H_2 , cinétiquement complexe, avec ceux du système de l'hexacyanoferrate considéré comme idéal dans les études électrochimiques.

A.I.2. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE SYSTÈME REDOX $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Ce système est souvent utilisé comme système idéal pour de nombreuses études réalisées avec des électrodes solides, particulièrement de platine. Néanmoins, le système est très complexe et la constante de vitesse de la réaction de transfert de charge, ainsi que le mécanisme de la réaction électrochimique, n'ont pas encore été définitivement établis (77).

La courbe intensité-potentiel de réduction de l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sur électrode à gouttes de mercure présente un phénomène de passivation de l'électrode qui disparaît progressivement par l'ajout d'électrolyte support. Ce phénomène a été interprété par Heyrowsky et Kuta (78) par la présence dans la double couche de cations qui constituent un pont entre l'anion hexacyanoferrate et la surface de l'électrode. Selon les auteurs, la vitesse de la réaction de transfert de charge est imposée soit par la formation des ponts cationiques, ce qui demande d'abord le passage de l'anion à travers le champ électrique de la double couche, soit par le transfert d'électrons à travers ces ponts.

L'élimination du phénomène de passivation par ajout d'électrolyte support a été attribuée à la nature, à la concentration et à la charge du cation présent dans la solution. L'efficacité des cations monovalents augmente dans le sens $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Cet effet est plus marqué dans le cas des cations de charge plus importante(79).

L'étude de la cinétique de la réaction en solution aqueuse, c'est-à-dire, l'échange d'électrons entre les anions hexacyanoferrate de fer (II) et de fer (III) (80) a montré que la constante de vitesse de la réaction est plus importante en solution concentrée et que les cations ont effectivement une action catalytique. Les auteurs de cette étude admettent la formation d'un pont entre les deux anions, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, par l'intermédiaire d'un cation pour les rapprocher et donc faciliter l'échange d'électrons.

Peter et al. (81) ont étudié la cinétique de la réaction sur une microélectrode d'or de 0,5 mm de diamètre par voltampérométrie cyclique. Ils ont constaté parfois la formation d'un produit qui résulte de la décomposition de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et qui est responsable de l'apparition d'un deuxième système redox. Cette décomposition est attribuée à la procédure de nettoyage de l'électrode de travail et à la dégradation des ions hexacyanoferrate par les impuretés organiques des réactifs : d'ailleurs l'existence d'une deuxième vague cathodique avait déjà été mentionnée par Kuta et Yeager (82) qui ont étudié le système à une électrode tournante d'or. Peter et al. (81) ont suggéré un mécanisme pour la réaction électrochimique où les cations participent à la formation du complexe activé.

Plus récemment, le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a été étudié à des ultramicroélectrodes de platine (77) et de carbone (83) en présence d'électrolyte indifférent. Huang et McCreery (77) indiquent la passivation de l'UME de platine en raison de l'adsorption et de la décomposition des anions hexacyanoferrate. Ils considèrent par ailleurs que le mécanisme de la réaction de transfert de charge n'est pas encore complètement éclairci.

Lee et Anson (83) ont étudié la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en présence et en absence d'électrolyte support sur une ultramicroélectrode de carbone : dans ce cas la réaction ne se produit pratiquement pas en absence d'électrolyte en raison des phénomènes de passivation. Le viologène a été utilisé pour activer la réaction.

D'après Adams (4) la réaction électrochimique, dans les deux sens, n'est rapide que pour les concentrations au dessus de $1,5 \times 10^{-3}$ M et en présence de KCl 1M ou plus concentré.

A.I.3. ETUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre I, l'équation proposée dans ce travail n'est rigoureuse que lorsque l'espèce formée à l'électrode est électriquement neutre; des études conduisant à la quantification de ce rapport dans les cas où le nombre d'électrons échangés et la charge de l'espèce électroactive sont différents, sont en cours actuellement au Laboratoire.

Le tableau 1 résume les résultats expérimentaux obtenus et les rapports i/i_d théoriques calculés à partir des expressions proposées par plusieurs auteurs, déjà mentionnés dans le premier chapitre.

Tableau A.I.1

| $\frac{i}{i_d}$ théor. | Heyrowsky | Charlot | Amatore | Benzakour | ce travail | i/i_d exp. UME |
|-------------------------------|-----------|---------|---------|-----------|------------|---------------------|
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | 0,6 | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 1,4 | 0,7 (a1) |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 2,5 | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 2,3 | 1,1 (a2) |

Données théoriques et expérimentales pour la réduction de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et l'oxydation de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sur une UME de platine:

(a1) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 4 mM en absence d'électrolyte et en présence de KCl 0,5 M

(a2) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5 mM en absence d'électrolyte et en présence de KCl 0,1 M

On voit que lorsque le rapport n/z est très différent de 1, les prévisions théoriques du rapport i/i_d à partir de l'équation générale proposée, [I.31], ne sont plus valables et peuvent conduire à des absurdités, comme c'est le cas pour le rapport i/i_d supérieur à un (1,4) relatif à la réduction d'un anion. Lorsque l'espèce formée à l'électrode est chargée, elle contribue au transport du courant par migration et cette contribution doit être considérée dans l'expression du rapport des courants limites.

Etant donné que la valeur théorique des coefficients de diffusion à concentration finie des électrolytes non-symétriques ne peut pas être calculée à partir du modèle de Onsager-Fuoss (84,85) ce système n'est pas adéquat pour les études théoriques de l'effet d'électrolyte selon les hypothèses que nous avons admises. Par conséquent, l'étude de ces espèces n'a pas été poursuivie.

La courbe $i = f(E)$ que nous avons obtenue à une UME de platine pour la réduction de $K_3Fe(CN)_6^{3-}$ à la concentration $10^{-2}M$ est bien définie, soit en absence d'électrolyte, soit en présence de KCl 0,5M : l'analyse mathématique indique les paramètres $E_{1/2} = 0,151 V / ECS$ et une pente de 0,057 V, le système a donc un comportement rapide.

Les courbes voltampérométriques sont mieux définies pour les sels de potassium, probablement en raison du degré de pureté plus important de ceux-ci en ce qui concerne les contaminants d'origine organique.

Les courants limites pour les concentrations inférieures à $5 \times 10^{-3}M$ sont mal définis pour la forme oxydée de l'ion hexacyanoferrate, comme pour sa forme réduite.

Pour les concentrations plus élevées, $10^{-2}M$, les courbes de réduction de $Fe(CN)_6^{3-}$ sont symétriques par rapport au point d'inflexion, en présence et en absence d'électrolyte, si la vitesse de balayage est inférieure à $5 mV.s^{-1}$. Néanmoins des produits de dégradation ont été détectés sous la forme d'une deuxième vague en réduction vers $-0,200 V/ECS$ et par un précipité bleuâtre qui apparaît même dans les solutions fraîches, comme l'ont indiqué Kuta et Yeager (82). Il arrive souvent, surtout en absence d'électrolyte support, que l'électrode soit passivée tant en réduction qu'en oxydation.

Cette étude succincte confirme les remarques faites auparavant dans la littérature concernant la complexité du système, les processus de dégradation qu'il subit, la passivation des électrodes et le fait que la constante de vitesse de la réaction dépend de la concentration en électrolyte.

ANNEXE II

**SOLUTIONS D'ELECTROLYTES ET
TRANSPORT DE MATIERE ET DE COURANT:
CONCEPTS FONDAMENTAUX**

A.II.1 INTRODUCTION

Les techniques d'analyse fondées sur des principes électrochimiques constituent un des principaux domaines de la chimie analytique.

Quand on impose à une cellule électrochimique un potentiel suffisant pour qu'il y ait passage d'un courant, le transfert d'électrons à la surface de l'anode et de la cathode est accompagné par le passage d'ions à travers la solution et par le passage d'électrons à travers le circuit externe. Par conséquent le courant $i = IS$ (en ampères) où I est la densité de courant en $A.cm^{-2}$ et S la surface de l'électrode en cm^2 , est une mesure convenable de la vitesse de la réaction.

Sous des conditions expérimentales contrôlées, la valeur d'un paramètre électrique (i , E , etc.) est soit directement mesuré, soit sa variation dans le temps est observée, ce qui permet d'évaluer certaines propriétés de la réaction électrochimique.

Les méthodes électroanalytiques permettant l'étude du courant qui traverse la cellule électrochimique, c'est-à-dire la vitesse de la réaction, sont la voltampérométrie, la polarographie et l'ampérométrie. Cependant, la valeur du courant pour la réaction électrochimique d'une espèce ionique, toutes autres conditions maintenues, dépend du fait qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas d'électrolyte support dans la solution. L'électrolyte support apporte au système des espèces ioniques, généralement en forte concentration, mais ces espèces ne participent pas directement aux mécanismes électrochimiques.

Comme le premier objectif de ce travail est l'analyse de réactions à une ultramicroélectrode, à partir de l'effet d'électrolyte support, les principes théoriques et les paramètres fondamentaux du transport de courant et de matière dans les solutions d'électrolytes sont rappelés dans ce chapitre.

Vue la complexité de la plupart des théories mises en jeu on ne présentera que leurs principaux aspects, souvent qualitativement, et en n'insistant que sur ceux qui sont en relation directe avec les principes de l'électroanalyse.

A.II.2 MODELE THEORIQUE DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Le potentiel ψ en un point d'une solution électrolytique, en absence de force externe, dépend des concentrations et des charges des ions présents ainsi que des propriétés du solvant comme la constante diélectrique. Le calcul de ce potentiel à une distance r d'un ion de charge z_i permet l'évaluation des diverses interactions ioniques (86).

L'idée fondamentale de la théorie de Debye et Hückel est que, dans la solution, la probabilité de trouver une molécule ou un ion à la distance r d'une autre molécule ou d'un autre ion pris comme repère est la même dans n'importe quelle direction.

Le modèle théorique traduit le concept d'interaction des mouvements des ions dus à l'énergie thermique ainsi qu'aux forces d'attraction et de répulsion entre eux, tout en considérant leurs dimensions physiques et les interactions avec les molécules du solvant.

Les différentes espèces ioniques étant indiquées par $1,2,\dots,s$ et leur charge par z_i , la condition d'électroneutralité de la solution s'exprime par :

$$\sum_{i=1}^s n_i z_i = 0 \quad \text{[A.II.1]}$$

où n_i est le nombre moyen d'ions i par unité de volume, soit la concentration de i dans la solution.

Le développement de cette théorie aboutit à l'évaluation du potentiel moyen dans le temps en un point distant de r d'un ion de charge z_i et en absence de force externe.

Ces deux concepts, d'électroneutralité et de potentiel électrique en un point d'une solution électrolytique constituent la base de l'interprétation des phénomènes de transport de courant et de matière.

A.II.3 TRANSPORT DU COURANT : CONCEPTS FONDAMENTAUX

A.II.3.1 Conductivité des ions en solution

Un conducteur de courant électrique est caractérisé par sa conductivité χ ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ou par sa résistivité $\rho = 1 / \chi$ ($\text{ohm} \cdot \text{m}$). Ces deux paramètres sont les coefficients de proportionnalité de la relation entre la résistance d'un conducteur homogène, sa longueur et sa section droite (87):

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad / \text{ohm} \quad [\text{A.II.2}]$$

où R est la résistance, l la longueur et S la surface de la section droite du conducteur. Cette expression peut s'écrire :

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{S}{l} \right) = \chi \cdot \left(\frac{S}{l} \right) \quad / \text{siemens} \quad [\text{A.II.3}]$$

qui est la définition de la conductance L .

Si l'on considère une surface S et une longueur l unitaires, alors :

$$\chi \cdot S / l = \chi \cdot 1 / 1 = K_{sp} \quad / \text{siemens} \quad [\text{A.II.4}]$$

représente la conductance spécifique.

Pour les conducteurs métalliques, K_{sp} est une propriété caractéristique de chaque corps. Pour les solutions d'un électrolyte, elle dépend de la concentration des espèces ioniques et on définit la conductivité par :

$$\Lambda = K_{sp} / c \quad [\text{A.II.5}]$$

Si les unités de c sont en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ alors Λ est la conductivité molaire en $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et, si l'on exprime c en $\text{eq} \cdot \text{cm}^{-3}$, Λ est la conductivité équivalente en $\text{siemens} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$.

Etant donné que le courant traversant la solution résulte du mouvement des anions et des cations, la conductivité équivalente peut être considérée comme étant la somme de deux conductivités ioniques:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad [\text{A.II.6}]$$

où λ_+ et λ_- sont les conductivités ioniques du cation et de l'anion de l'électrolyte.

Si les ions sont suffisamment éloignés, il n'y a pas d'interaction et ils peuvent se déplacer indépendamment les uns des autres. Dans ce cas on dit que les ions sont présents en solution à dilution infinie et l'on représente cette condition par Λ° , appelée aussi conductivité limite. Donc:

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_- \quad [\text{A.II.7}]$$

Le mouvement des ions sous l'action d'une force constitue la migration. L'expression [A.II.7] est la loi de Kohlrausch relative à la migration indépendante des ions qui exprime l'absence d'interactions entre les ions positifs et négatifs. Par conséquent λ° ne dépend que de la nature de l'espèce ionique et des propriétés du milieu comme le montre le Tableau A.II.1. Par exemple, la conductivité équivalente limite de NaCl à 25°C est :

$$\Lambda^\circ_{\text{NaCl}} = 50,1 + 76,35 = 126,45$$

A une concentration donnée C_0 , la conductivité est déterminée par l'équation [A.II.5] et l'on verra section A.II.3.5 comment Λ varie avec la concentration et la nature de l'électrolyte.

TABLEAU A.II.1

| Ion | λ° | Ion | λ° |
|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
| H ⁺ | 349,8 | OH ⁻ | 199,1 |
| Na ⁺ | 50,1 | Cl ⁻ | 76,35 |
| K ⁺ | 73,5 | I ⁻ | 76,8 |
| Ag ⁺ | 61,9 | NO ₃ ⁻ | 71,46 |
| (Et) ₄ N ⁺ | 32,6 | ClO ₄ ⁻ | 67,3 |
| (Bu) ₄ N ⁺ | 19,4 | AcO ⁻ | 40,9 |
| Cu ²⁺ | 53,6 | SO ₄ ²⁻ | 80,0 |
| Pb ²⁺ | 69,5 | Fe(CN) ₆ ³⁻ | 100,9 |
| Ce ³⁺ | 69,8 | Fe(CN) ₆ ⁴⁻ | 110,5 |

Conductivités équivalentes limites des ions dans l'eau à 25°C (R.A. Robinson, R.H.Stokes, Electrolyte Solutions, 1959, Butterworths, London).

λ° en cm².siemens.eq.⁻¹

L'équation [A.II.7] est valable pour les électrolytes forts et faibles à dilution infinie. Sous cette condition le degré d'ionisation α des électrolytes faibles est égal à 1.

Pour une solution contenant j espèces ioniques, la conductivité totale est la somme de toutes les conductivités individuelles et on écrit (87) :

$$\Lambda^\circ = \sum_{i=1}^j \lambda_i^\circ \quad \text{[A.II.8]}$$

A.II.3.2 Mobilité des ions en solution

Quand une force quelconque agit sur un ion, il est instantanément accéléré dans le sens de la force, jusqu'à ce qu'il subisse une collision avec un autre ion ou avec une molécule de solvant, ce qui change sa vitesse et la direction de son déplacement. Cependant, étant donné que les ions et les molécules ont des mouvements aléatoires et que leur déplacement moyen dû à ces mouvements est nul, l'ion reprend après la collision son mouvement dans la direction de la force appliquée.

Si le champ de force est modéré, les ions se déplacent à une vitesse moyenne constante, indépendamment de la nature de la force appliquée. La résultante des forces appliquée et visqueuse entre l'ion et les molécules du solvant est donc nulle (88). La force visqueuse est la force de friction qui s'oppose au mouvement de l'ion dans le solvant.

De même, sous l'action d'un champ électrique, les ions se déplacent à une vitesse constante v , directement proportionnelle à l'intensité du champ. C'est pourquoi la loi d'Ohm est valable pour les électrolytes sous l'action d'un champ électrique modéré. Ceci explique également que les conductivités des ions n'aient pas de rapport simple avec leur masse. Par exemple, les conductivités ioniques des iodures et des chlorures sont très proches, même si la masse des iodures est quatre fois plus importante que celle des chlorures.

La vitesse limite atteinte par un ion ou par une molécule sous l'action d'une force unitaire F , indépendamment de la nature de cette force, est :

$$u = v / F \quad / \text{ cm.s}^{-1}.\text{dyn}^{-1} \quad \text{[A.II.9]}$$

où u est la mobilité absolue, c'est à dire la vitesse en cm.s^{-1} atteinte par une espèce en solution sous l'action d'une force d'une dyne.

Pour les espèces ioniques on utilise souvent comme force unitaire celle qui résulte d'un gradient de potentiel d'un volt par centimètre et, dans ce cas on utilise la mobilité électrique u' . Cependant il est préférable d'utiliser la mobilité absolue car celle-ci est valable pour n'importe quel type de force.

La relation entre u et u' est:

$$u' = u |z| e \quad / \quad \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1} \quad [\text{A.II.10}]$$

où z est la charge de l'ion et e la charge de l'électron en valeur absolue, $1,6 \times 10^{-19}$ C.

Les mobilités, électrique ou absolue, ont un rapport simple avec la conductivité des ions. La conductance spécifique K_{sp} est le courant qui passe dans un conducteur de section unitaire sous l'action d'un gradient de potentiel unitaire ($L = K_{\text{sp}} \cdot S / l = i / V$, et pour S , l , et V unitaires $K_{\text{sp}} = i \text{ C} / V$). Comme la charge ionique totale dans un volume unitaire est $F c$, où F est le Faraday et c la concentration d'un ion en équivalents par cm^3 , la relation entre ces grandeurs est :

$$K_{\text{sp}} = F c u' \quad / \quad \text{C.eq.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1} \quad [\text{A.II.11}]$$

puisque une charge $F c$ qui se déplace à une vitesse u' constitue un courant.

Par conséquent, le courant transporté par une concentration d'un équivalent. cm^{-3} à travers un conducteur de section droite unitaire, sous l'action d'un gradient de potentiel unitaire est :

$$\lambda = \frac{K_{\text{sp}}}{c} = F u' \quad / \quad \text{siemens} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \quad [\text{A.II.12}]$$

et la mobilité absolue u peut être exprimée par:

$$u = \frac{u'}{|z| e} = \frac{u' N}{|z| e N} = \frac{u' N}{|z| F} = \frac{N \lambda}{|z| F^2} \quad [\text{A.II.13}]$$

où N est le nombre d'Avogadro. On utilise également la mobilité pour une mole d'ions, soit:

$$u = \frac{\lambda}{|z| F} \quad / \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{mol} \quad [\text{A.II.14}]$$

Les conductivités équivalentes à dilution infinie et les mobilités électriques de quelques espèces ioniques sont indiquées dans le Tableau A.II.2.

TABLEAU A.II.2

| Ion | λ° $\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{eq}^{-1}$ | u' $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ |
|-----------------------------------|--|---|
| H^+ | 349,82 | $3,625 \times 10^{-3}$ |
| K^+ | 73,52 | $7,169 \times 10^{-4}$ |
| Na^+ | 50,11 | $5,193 \times 10^{-4}$ |
| NH_4^+ | 73,4 | $7,61 \times 10^{-4}$ |
| $1/2 \text{Ca}^{2+}$ | 59,5 | $6,166 \times 10^{-4}$ |
| OH^- | 198 | $2,05 \times 10^{-3}$ |
| Cl^- | 76,34 | $7,912 \times 10^{-4}$ |
| Br^- | 78,4 | $8,13 \times 10^{-4}$ |
| I^- | 76,85 | $7,96 \times 10^{-4}$ |
| NO_3^- | 71,44 | $7,404 \times 10^{-4}$ |
| AcO^- | 40,9 | $4,24 \times 10^{-4}$ |
| ClO_4^- | 68,0 | $7,05 \times 10^{-4}$ |
| $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ | 79,8 | $8,27 \times 10^{-4}$ |
| $1/3 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | 101,0 | $1,047 \times 10^{-4}$ |
| $1/4 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 110,5 | $1,145 \times 10^{-4}$ |

Mobilités électriques et conductivités équivalentes limites dans l'eau à 25°C
(D.A. MacInnes, The Principles of Electrochemistry, Dover, N.Y., 1961)

A.II.3.3 Relation entre la taille et la mobilité

La vitesse d'une particule sphérique de dimension macroscopique dans un milieu hydrodynamique idéal est exprimée par la loi de Stokes (89):

$$v = \frac{F'}{6\pi\eta r} \quad [\text{A.II.15}]$$

où F' est la force de friction qui s'oppose au mouvement de la sphère (égale en valeur absolue à la force F appliquée), η est la viscosité du milieu et r est le rayon de la sphère.

Si l'on suppose qu'un ion solvaté remplit les conditions pour que cette relation soit valable, alors:

$$r = \frac{F'}{6\pi\eta v} = \frac{1}{6\pi\eta u} \quad [\text{A.II.16}]$$

Cette expression permet d'évaluer soit la taille des ions solvatés à partir de mesures de conductivité soit, dans certains cas (90), les coefficients de diffusion d'espèces non chargées (voir sections A.II.3.5 et A.II.3.6).

A.II.3.4 Nombre de transport

Le passage d'un courant électrique à travers une solution électrolytique s'effectue par les mouvements des ions qui, selon leurs charge, se déplacent en directions opposées sous l'action d'un gradient de potentiel (87).

La fraction du courant transportée par chaque ion présent dans la solution représente son nombre de transport, t . Pour une solution constituée d'un seul électrolyte on a:

$$t = t_+ + t_- = 1 \quad [\text{A.II.17}]$$

où t_+ est la fraction du courant transportée par les cations et t_- est celle transportée par les anions.

D'une façon générale, pour une solution contenant plusieurs espèces ioniques :

$$\sum_i t_i = 1 \quad [\text{A.II.18}]$$

De la définition de conductivité spécifique l'on déduit, pour un ion de charge z_j :

$$K_{spj} = z_j F c_j u'_j = \lambda_j \quad [\text{A.II.19}]$$

et la conductivité totale est :

$$K_{sp} = F \sum_i z_i c_i u'_i \quad [\text{A.II.20}]$$

Etant donné que K_{sp} est le courant total qui passe par une section unitaire de la solution par unité de potentiel, le nombre de transport d'une espèce j peut s'exprimer par :

$$t_j = K_{spj} / K_{sp} = z_j c_j u'_j / \sum_i z_i c_i u'_i \quad [\text{A.II.21}]$$

Et, pour un électrolyte binaire (qui se dissocie en deux espèces ioniques) :

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{ou} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad [\text{A.II.22}]$$

Par exemple, pour une solution de CaCl_2 le nombre de transport des ions Ca^{2+} à la concentration C_0 , à 25°C , est:

$$t_+ = \frac{z_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_0 \cdot \lambda_{\text{Ca}^{2+}}}{z_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_0 \cdot \lambda_{\text{Ca}^{2+}} + z_{\text{Cl}^-} \cdot 2C_0 \cdot \lambda_{\text{Cl}^-}} =$$

$$t_+ = \frac{\lambda_{\text{Ca}^{2+}}}{\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{Cl}^-}} = 59,5 / (59,5 + 76,4) = 0,438$$

A.II.3.5 Conductivité et loi de Stokes en milieu aqueux

La conductivité équivalente des électrolytes forts diminue linéairement avec la racine carrée de la concentration pour les solutions diluées ($<10^{-3}\text{M}$ pour un électrolyte 1:1). Quand la concentration augmente la variation n'est plus linéaire. L'extrapolation de la droite à dilution infinie donne la valeur de la conductivité équivalente limite Λ° (87) :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A \sqrt{c} \quad [\text{A.II.23}]$$

où A est un coefficient qui varie avec la constante diélectrique et la viscosité du milieu.

La conductivité des solutions à concentration finie est la somme de toutes les conductivités ioniques individuelles, mais les interactions électrostatiques vont diminuer les valeurs des conductivités des ions par rapport à leurs valeurs à dilution infinie. Ainsi, la conductivité totale, Λ , et les conductivités individuelles des ions, λ_+ et λ_- , dépendent des concentrations.

L'effet des forces interioniques n'est pas si important pour les électrolytes faibles parce que le nombre d'ions qui résultent de leur dissociation est petit. Par conséquent, on peut approximativement estimer ce degré de dissociation à partir de la valeur de la conductivité de ces électrolytes :

$$\Lambda \approx \alpha \Lambda^\circ \quad [\text{A.II.24}]$$

Soit un électrolyte binaire pour lequel :

$$\Lambda^\circ = \lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ \quad [\text{A.II.25}]$$

En portant les mesures des nombres de transport en fonction de la concentration, on déduit leur valeur à dilution infinie par extrapolation, ce qui permet de déterminer les conductivités λ_1° et λ_2° en utilisant les équations [A.II.22] et [A.II.25] (voir section A.II.3.8) :

$$\lambda_1^\circ = t_1^\circ \Lambda^\circ \quad \text{et} \quad \lambda_2^\circ = t_2^\circ \Lambda^\circ \quad [\text{A.II.26}]$$

Dans l'eau, à l'exception des ions H^+ et OH^- , les conductivités des ions dépendent du degré d'hydratation. Par exemple, du fait que les cations les plus petits sont les plus hydratés, les mobilités des cations monovalents varient à l'inverse de leurs rayons cristallographiques (91).

Les valeurs exceptionnellement élevées des λ° pour les ions H^+ et OH^- dans l'eau sont à présent interprétées à partir d'un mécanisme particulier de transport de charge. En présence d'un champ électrique, les charges de ces ions se transmettent par l'intermédiaire des molécules de solvant à travers un processus en chaîne d'association et de dissociation de H_2O en H_3O^+ et OH^- (92). De cette façon les charges sont transportées à une grande distance dans un temps très court.

Dans l'eau, les valeurs expérimentales des conductivités équivalentes limites, λ° , indiquent que la loi de Stokes (équation [A.II.15]) est formellement correcte.

Ainsi le rayon d'un ion monovalent calculé par la loi de Stokes en fonction de sa conductivité équivalente limite est, à $25^\circ C$:

$$r = \frac{0,82}{0,0089} \frac{1}{\lambda^\circ} = \frac{91,8}{\lambda^\circ} \quad / \text{Å}$$

où 0,0089 est la viscosité de l'eau en poise, à $25^\circ C$.

En fait, la loi de Stokes a été établie pour des particules sphériques macroscopiques et elle ne s'applique pas strictement au mouvement des ions petits. Cependant il est vraisemblable qu'une généralisation de la loi peut être faite mais que le facteur de proportionnalité figurant au deuxième membre de la relation A.II.15 n'est pas $1/6\pi$.

L'étude des ions ammonium tétra-alkylés en solutions aqueuses montre que la loi de Stokes est applicable pour les particules dont le rayon, calculé à partir des distances internucléaires, est supérieur à 5 Å environ. Lorsqu'elle est appliquée à des particules de rayon inférieur à cette valeur, la loi de Stokes donne des rayons beaucoup trop petits. Elle s'applique donc soit aux gros ions dont la densité de charge est trop faible pour qu'ils soient hydratés, soit aux ions fortement hydratés dont la taille est grande comme les ions K^+ et Cl^- .

Si la loi de Stokes peut s'appliquer au mouvement d'un ion, alors le produit $\lambda^\circ \eta$ doit rester constant avec la température comme l'a montré Walden (93), soit :

$$r = \frac{|z| f^2}{6\pi\eta^\circ \lambda^\circ N} = 0,82 \frac{|z|}{\lambda^\circ \eta^\circ} \quad [A.II.27]$$

Cependant la variation de la conductivité ionique avec la température est très importante : elle est multipliée par un facteur 5 à 6 entre 0° et 100°C, ce qui est attribué à la diminution de la viscosité de l'eau. C'est pourquoi un contrôle strict de la température s'impose lors de la détermination expérimentale des conductivités.

A.II.3.6 Conductivité et loi de Stokes en milieu non-aqueux

Walden a établi empiriquement que si la loi de Stokes s'appliquait à un électrolyte, les produits $\lambda^\circ \eta$ et $\Lambda^\circ \eta$ doivent être indépendants non seulement de la température mais également du solvant. Pour un gros ion tel le picrate la règle de Walden est assez bien vérifiée, ce qui montre que cet ion a approximativement le même rayon dans tous les solvants et qu'il doit être très peu solvaté.

Dans les solvants non-aqueux la difficulté la plus importante pour la détermination des conductivités équivalentes limites est l'absence de valeurs suffisamment exactes des nombres de transport des ions, exceptions faites pour le méthanol, l'éthanol (94), le nitrométhane (95) et l'acétonitrile (96). C'est pourquoi le nombre de données concernant les λ° est très réduit.

De plus, dans les solvants de faible constante diélectrique la décroissance de Λ avec la concentration est rapide en raison de la formation de paires d'ions. La détermination donc des conductivités équivalentes limites est difficile parce que l'extrapolation des valeurs de Λ à dilution infinie demande un traitement théorique complexe.

Finalement, on remarque que la détermination des conductivités des électrolytes et des ions dans les solvants mixtes présente un problème de plus qui est la solvation préférentielle des ions par un des solvants du mélange (97).

A.II.3.7 Conductivité des électrolytes faibles

A partir de mesures de conductivité d'un électrolyte faible il est possible de calculer sa constante de dissociation, sa conductivité à dilution infinie et la taille des ions grâce à des modèles mathématiques. Ces modèles bénéficient actuellement de calculs effectués par ordinateur ainsi que des données expérimentales plus précises (98).

A.II.3.8 Déterminations expérimentales des conductivités et des nombres de transport

Les techniques de détermination de la conductivité des espèces ioniques utilisent soit un courant alternatif soit un courant continu (99). Les mesures sont possibles parce que les valeurs des conductivités sont indépendantes de l'intensité du champ électrique tant que celui-ci est modéré (quelques volts par centimètre) puisque la vitesse de migration est limitée par la viscosité du milieu (88).

Le matériel utilisé est un pont de Wheatstone, qui est modifié si l'on utilise un courant alternatif. Généralement ce pont comprend deux résistances étalons fixes, R_1 et R_2 , la troisième résistance est constituée par la cellule conductimétrique dont on mesure la valeur R_x , et la quatrième est variable (R), disposée en parallèle avec un condensateur (voir Figure A.II.1).

La cellule conductimétrique est constituée de la solution dont on détermine la conductivité et de deux électrodes (le plus souvent, deux plaques parallèles) en platine platiné. La géométrie de la cellule, l/S , doit être connue au préalable : l représentant la distance entre les électrodes et S la surface de la section droite de la solution contenue entre les électrodes.

La résistance variable R est réglée de façon à ce que le pont soit à l'équilibre et la résistance R_x est déterminée par :

$$R_x = R \frac{R_1}{R_2} \quad [\text{A.II.28}]$$

La conductivité est alors obtenue de l'expression:

$$\Lambda = \frac{10^3 l/S}{R_x c} \quad [\text{A.II.29}]$$

où R_x est la valeur de la résistance de la cellule, c est la concentration de l'électrolyte en eq.l^{-1} et le rapport l/S est appelé constante de la cellule.

A partir de la valeur expérimentale de Λ et de l'équation [A.II.23], il est possible de calculer, par extrapolation, la conductivité équivalente limite.

L'équation [A.II.23] est valable non seulement pour les solutions aqueuses, mais également pour les solvants non-aqueux, puisque le coefficient A dépend de la constante diélectrique et de la viscosité du milieu.

Pour que la détermination de la conductivité soit exacte il faut un contrôle strict de la température et des mesures de R_x . D'autre part, il faut éviter une variation de la concentration des espèces ioniques par électrolyse. Pour cela on utilise un courant alternatif d'une fréquence voisine de 2 kHz .

Une élévation de la température entraîne toujours l'augmentation de la conductivité équivalente limite par diminution de la viscosité du milieu, les ions rencontrant moins de résistance mécanique à leur déplacement sous l'action du champ électrique.

Cependant, la conductivité équivalente des électrolytes à des concentrations finies ne présente pas le même comportement: dans le cas des solutions plus concentrées, elle peut passer par un maximum aux températures élevées. La décroissance de la conductivité équivalente peut être interprétée comme le résultat d'une diminution de la solvatation des espèces ioniques, ce qui peut entraîner un abaissement du degré de dissociation, c'est-à-dire, du nombre d'ions en solution.

La détermination des conductivités par la technique qui utilise un courant alternatif est la plus fiable et atteint une exactitude à 0,01% près.

Quant à la détermination des nombres de transport, trois méthodes sont utilisées : celle de Hittorf, du front mobile et de la cellule de concentration (100).

La méthode de Hittorf est basée sur la mesure des variations de concentration d'un électrolyte dans les compartiments cathodique et anodique d'une cellule d'électrolyse, séparés par un troisième compartiment dont la composition reste constante.

La variation des concentrations des solutions dans les compartiments anodique et cathodique est déterminée, par exemple, par des mesures de conductivité et les nombres de transport sont donc calculés à partir des expressions suivantes:

$$t_+ = \frac{(\Delta n)_{an}}{(\Delta n)_{an} + (\Delta n)_{cat}} \quad \text{et} \quad t_- = \frac{(\Delta n)_{cat}}{(\Delta n)_{an} + (\Delta n)_{cat}} \quad [\text{A.II.30}]$$

où $(\Delta n)_{an}$ et $(\Delta n)_{cat}$ sont respectivement les variations des concentrations des espèces ioniques dans les compartiments anodique et cathodique.

La méthode du front mobile est basée sur la mesure du déplacement de l'interface entre deux solutions d'électrolytes qui possèdent un ion en commun,

par exemple M^+X^- et N^+X^- . Ces 2 solutions sont placées dans un tube vertical de section transversale connue et l'interface dont le déplacement peut être observé visuellement est produite par exemple par la différence de densités entre les deux solutions. Les conditions expérimentales sont choisies de sorte que seulement un des deux électrolytes se déplace vers le haut du tube.

Lors du passage d'un courant connu à travers les deux solutions, la position de l'interface dans le tube est modifiée et le volume de la solution correspondant à la distance entre les positions initiale et finale de l'interface est calculé. Si M^+X^- est l'électrolyte qui se déplace, le nombre de transport de M^+ est déterminé par l'expression:

$$t_{M^+} = \frac{V c \mathcal{F}}{Q} \quad [A.II.31]$$

où Q est le nombre de coulombs qui sont passés dans la cellule, V est le volume et c est la concentration du cation M^+ .

La troisième méthode de détermination des nombres de transport met en jeu la mesure de la force électromotrice des cellules de concentration. Deux cellules de concentration dont le nombre de transport de l'espèce électroactive est à déterminer sont prises, l'une avec jonction liquide et l'autre sans. Les potentiels des deux cellules sont mesurés et on désigne par E_t le potentiel de la première cellule et par E celui de la deuxième. Le nombre de transport de l'espèce électroactive est donné par l'expression:

$$t = \frac{E_t}{E} \quad [A.II.32]$$

Lorsque les nombres de transport sont déterminés à partir de méthodes analytiques portant sur les variations de concentration de l'électrolyte dans les compartiments anodique et cathodique, il faut tenir compte de ces variations, en particulier celles dues au déplacement du solvant (101).

Tout nombre de transport obtenu par déterminations analytiques est appelé nombre de transport apparent, alors que le vrai nombre de transport est défini par la vitesse de migration.

Plusieurs variantes des méthodes de détermination des conductivités et des nombres de transport ainsi que les précautions nécessaires pour obtenir des résultats fiables sont décrites dans la littérature spécialisée (99,101).

A.II.3.9 Conductivité et nombre de transport dans les solutions concentrées

Pour évaluer la conductivité et le nombre de transport des ions à concentration finie il est nécessaire de considérer leurs interactions en fonction de la concentration, puisque dans ce cas ils seront plus ou moins proches les uns des autres (102).

En présence d'un champ électrique, deux phénomènes doivent être considérés, l'effet d'électrophorèse et l'effet de relaxation. Le premier est dû aux mouvements simultanés de l'ion dans la direction du champ appliqué et de son atmosphère ionique dans la direction contraire. Comme l'ion central et les ions qui l'entourent sont hydratés, le mouvement de ce dernier est retardé.

Le deuxième phénomène, l'effet de relaxation, a comme origine le temps nécessaire pour renouveler la symétrie sphérique autour de l'ion central, laquelle est détruite quand il se déplace sous l'action du champ électrique. En se déplaçant, l'ion occupe une position asymétrique par rapport au centre de charge de son atmosphère ionique. Ceci fait apparaître une force d'interaction entre eux qui s'oppose à la force du champ électrique appliqué. Même si le temps moyen d'existence de la force d'interaction est très court, 10^{-7} à 10^{-9} s, son intensité est très élevée, autour de 10^5 V.cm⁻¹, et donc beaucoup plus grande que l'intensité de la force du champ.

On remarque que, lorsque les ions d'un électrolyte binaire se déplacent sous l'action d'un gradient de concentration, c'est-à-dire, par diffusion, tous les ions se déplacent à la même vitesse et dans le même sens. Par conséquent, dans ce cas il n'y a pas d'effet de relaxation.

L'effet de relaxation est représenté par $\Delta X / X$, où ΔX est l'intensité du champ électrique de relaxation et X est l'intensité du champ électrique externe.

A son tour, l'effet d'électrophorèse sur chaque ion est évalué à partir de la fonction de distribution de Boltzman (86) qui exprime la concentration moyenne d'un ion en fonction de son énergie potentielle, et de la loi de Stokes (89).

Pour la conductivité des électrolytes binaires en concentration jusqu'à des concentrations de 10^{-3} M, Onsager et Fuoss (18) ont proposé l'équation :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \frac{|z_1 z_2| e}{3 \varepsilon k T} \cdot \frac{\Lambda^\circ q \kappa}{1 + \sqrt{q}} - \frac{\mathcal{F}^2}{6\pi\eta N} (|z_1| + |z_2|) \kappa \quad [\text{A.II.33}]$$

Cette équation exprime la loi limite de la conductivité d'Onsager où les grandeurs κ et q sont définies ci-après :

$$\kappa = \left(4\pi e^2 \sum_i n_i z_i^2 / \varepsilon kT \right)^{1/2} \quad [\text{A.II.34}]$$

où e est la charge de l'électron, n_i est le nombre de ions i par unité de volume (concentration), z_i est leur charge, ε est la constante diélectrique, k est la constante de Boltzman et T est la température absolue.

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{\lambda^\circ_1 + \lambda^\circ_2}{|z_2| \lambda^\circ_1 + |z_1| \lambda^\circ_2} \quad [\text{A.II.35}]$$

Dans l'eau, à 25 °C, l'expression [A.II.33] devient:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \left(0,7852 |z_1 z_2| \frac{q \Lambda^\circ}{1 + \sqrt{q}} + 30,32 (|z_1| + |z_2|) \right) \sqrt{I} \quad [\text{A.II.36}]$$

où I représente la force ionique, et qui équivaut à l'expression de Kohlrausch décrivant la variation de la conductivité équivalente avec la concentration pour les solutions diluées :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A \sqrt{c} \quad [\text{A.II.23}]$$

Pour les solutions plus concentrées, de l'ordre de 0,1 M, l'expression de Λ est encore plus complexe :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (B_1 \Lambda^\circ + B_2) \sqrt{c} \quad [\text{A.II.37}]$$

où B_1 et B_2 sont des paramètres qui, eux aussi, varient avec la concentration et la nature de l'électrolyte.

Pour les électrolytes 1:1, l'équation [A.II.33] est généralement valable entre $3 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-3} M (figure A.II.1), (103).

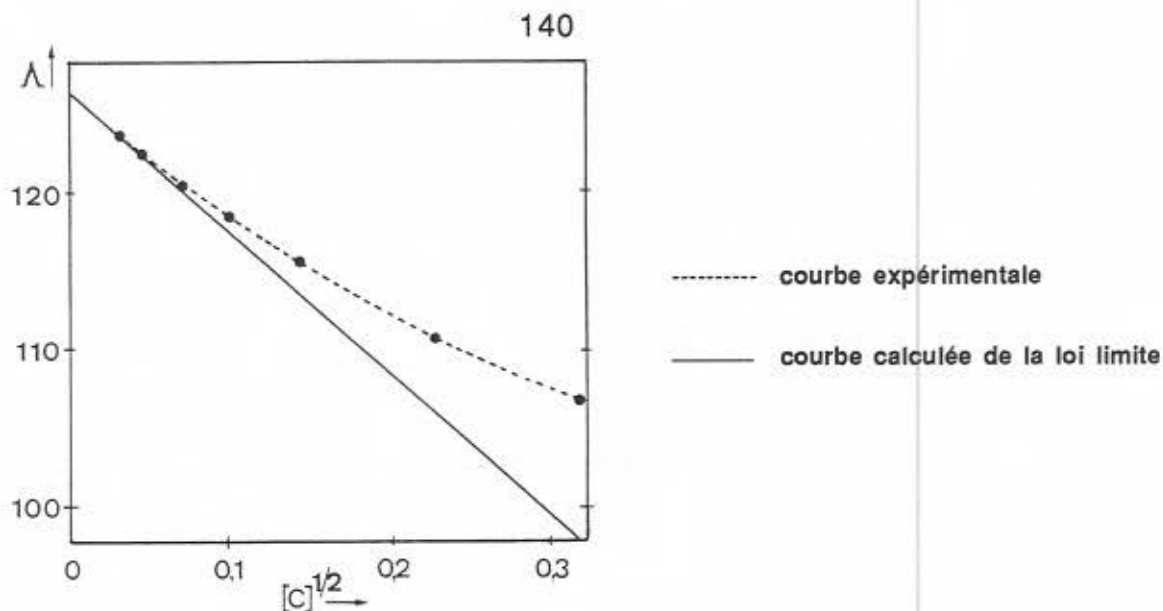


Figure A.II.1- Conductivité équivalente des solutions aqueuses de NaCl à 25°C

La formation de paires d'ions dans les solutions d'électrolytes symétriques du type 2:2 et de charge plus élevée est un phénomène fréquent. C'est pourquoi la loi limite d'Onsager n'est suivie que pour les solutions très diluées de ces électrolytes. Par conséquent, l'intérêt pratique de la loi limite dans ces cas est réduit et l'étude des coefficients de l'équation [A.II.37] devient importante.

Quant aux nombres de transport, ils dépendent généralement de la concentration, comme on peut le vérifier dans le tableau A.II.3.

Les résultats expérimentaux montrent que :

a) Si le nombre de transport d'une espèce a une valeur qui est voisine de 0,5 il ne change presque pas avec la concentration.

b) Si le nombre de transport d'un cation est inférieur à 0,5 il diminue quand la concentration augmente et, par conséquent, le nombre de transport de l'anion augmente.

c) Inversement, si le nombre de transport d'un cation est supérieur à 0,5 il augmente avec la concentration et le nombre de transport de l'anion diminue.

Ce comportement est interprété par la théorie d'attraction entre les ions et les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions théoriques (104).

La théorie montre également que la convergence des expressions mathématiques pour l'effet d'électrophorèse diminue avec la constante diélectrique ce qui, au-delà des difficultés d'ordre pratique, explique le manque de données expérimentales pour les nombres de transport dans les solvants non aqueux.

TABLEAU A.II.3

| Electrolyte | C | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0,01 | 0,05 | 0,1 |
| HCl | 0,8209 | 0,8251 | 0,8292 | 0,8314 |
| CH ₃ COONa | 0,5507 | 0,5537 | 0,5573 | 0,5594 |
| CH ₃ COOK | 0,6427 | 0,6498 | 0,6569 | 0,6609 |
| NH ₄ Cl | 0,4909 | 0,4907 | 0,4905 | 0,4907 |
| KI | 0,4892 | 0,4884 | 0,4882 | 0,4883 |
| AgNO ₃ | 0,4643 | 0,4648 | 0,4664 | 0,4682 |
| NaCl | 0,3963 | 0,3918 | 0,3902 | 0,3854 |
| LiCl | 0,3364 | 0,3289 | 0,3211 | 0,3168 |
| K ₂ SO ₄ | 0,479 | 0,4829 | 0,4870 | 0,4890 |
| LaCl ₃ | 0,477 | 0,4625 | 0,4482 | 0,4375 |
| K ₄ Fe(CN) ₆ | - | 0,515 | 0,604 | 0,647 |
| K ₃ Fe(CN) ₆ | - | - | 0,475 | 0,491 |

Nombres de transport des cations pour les électrolytes indiqués, dans l'eau à 25°C : variation avec la concentration, exprimée en eq.l⁻¹ (J.Koryta, J.Dvorak, V.Bohackova, *Electrochemistry*, 1970, Methuen & Co.)

A.II.4 TRANSPORT PAR DIFFUSION : CONCEPTS FONDAMENTAUX

A.II.4.1 Diffusion d'un électrolyte

En absence d'un champ électrique extérieur, les ions en solution se déplacent de façon aléatoire. Cependant, pour une espèce donnée, la différence de concentration entre deux régions de la solution provoque un flux net de l'espèce de la région la plus concentrée vers la région où la concentration est la plus faible (105). Le mécanisme de ce phénomène a été expliqué dans la section A.II.3.2. Dans le cas présent, la force qui agit sur les ions est égale à la différence de potentiel chimique entre les deux régions de la solution .

Le flux de matière J est la quantité (en moles, grammes, etc.) de l'espèce qui passe à travers une surface unitaire d'un plan perpendiculaire à la direction du flux par unité de temps et on l'exprime ici en $\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$. Le gradient de concentration exprime la variation de la concentration avec la distance, soit à une dimension, $\delta c / \delta x$, soit à trois dimensions, $\text{grad } c$. La première loi de Fick établit la relation entre le flux de matière et le gradient de concentration.

A une dimension l'expression est :

$$J = - D \frac{\delta c}{\delta x} \quad / \text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1} \quad [\text{A.II.38}]$$

où D est le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2. \text{s}^{-1}$.

En général, les conditions expérimentales sont choisies de sorte que le coefficient de diffusion d'une espèce soit constant. La variation de sa concentration par diffusion en fonction du temps et de sa position par rapport à un référentiel, s'exprime par la seconde loi de Fick.

A une dimension, l' expression est :

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad [\text{A.II.39}]$$

Si on considère des solutions diluées, il est possible d'ignorer les mouvements des molécules du solvant, et le coefficient de diffusion peut être considéré comme décrivant les mouvements des particules du soluté à travers un solvant stationnaire. Dans tout ce qui suit, on discutera de la diffusion des électrolytes en solution diluée, surtout pour les aspects concernant l'électrochimie.

En absence d'un champ électrique externe, les ions positifs et négatifs se déplacent dans le même sens et il n'y a donc pas de flux de courant. Chaque ion qui diffuse subit l'action de deux forces, le gradient de potentiel chimique pour une espèce ionique et le champ électrique dû aux mouvements des ions de charge opposée : les ions les plus mobiles diffusent plus rapidement et cela tend à créer une séparation des charges qui fait apparaître un potentiel électrique. Il en résulte que les ions les plus lents sont accélérés et que les ions les plus rapides sont ralentis jusqu'à ce que les deux espèces se déplacent à la même vitesse.

Si on considère un électrolyte binaire, complètement dissocié en ν_1 cations de charge z_1 et ν_2 anions de charge z_2 , on peut démontrer (106) qu'à dilution infinie son coefficient de diffusion est donné par :

$$D^\circ = \frac{RT (\nu_1 + \nu_2)}{F^2 \nu_1 |z_1|} \frac{\lambda^{\circ_1} \lambda^{\circ_2}}{\lambda^{\circ_1} + \lambda^{\circ_2}} \quad [\text{A.II.40}]$$

où R est la constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. L'équation [A.II.40] est la relation de Nernst-Hartley et son équivalent, obtenu en tenant compte de la condition d'électroneutralité, est :

$$D^\circ = \frac{RT}{F^2} \frac{(|z_1| + |z_2|)}{|z_1 z_2|} \frac{\lambda^{\circ_1} \lambda^{\circ_2}}{(\lambda^{\circ_1} + \lambda^{\circ_2})} \quad [\text{A.II.41}]$$

Par exemple, pour l'acide chlorhydrique, qui est un électrolyte binaire symétrique, la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie et à 25°C est :

$$D^\circ = \frac{8,317 \times 298}{(96500)^2} \frac{|1| + |-1|}{|1 \times -1|} \frac{350 \times 76}{350 + 76} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Pour l'acide sulfurique, qui est un électrolyte binaire non symétrique, la valeur de D° à 25°C est:

$$D^\circ = \frac{8,317 \times 298}{(96500)^2} \frac{|1| + |-2|}{|1 \times -2|} \frac{350 \times 81}{350 + 81} = 2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

A.II.4.2 Relation de Einstein

Quand un ion se déplace sous l'action d'un champ électrique, une des composantes de la vitesse de l'ion agit dans la direction du champ, v_d , et l'autre est provoquée par les mouvements aléatoires des ions (voir section A.II.3.2).

Les équations [A.II.9] et [A.II.38] permettent d'établir la relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion. Les ions qui se déplacent sous l'action d'une force créée par le champ électrique provoquent un flux de charge :

$$J = c v_d = c u F \quad / \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1} \quad [\text{A.II.42}]$$

et ce mouvement crée un gradient de concentration dans le sens inverse, le flux net étant nul à l'équilibre.

La variation de la concentration le long de la direction du déplacement obéit à la loi de distribution de Boltzmann (1) et on peut écrire :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{d}{dx} c \exp\left(-\frac{F}{kT}\right) = \frac{c}{kT} F \quad [\text{A.II.43}]$$

où F est la force du champ électrique.

A l'équilibre,

$$D \frac{dc}{dx} = D \frac{c}{kT} F = c u F \quad [\text{A.II.44}]$$

soit :

$$D = u kT \quad [\text{A.II.45}]$$

pour un ion. Pour un mole:

$$D = u k N T = u R T \quad [\text{A.II.46}]$$

Cette expression est la relation de Einstein. Elle permet de déterminer D à partir des mesures de conductivité et est également valable pour les espèces non chargées (87).

A partir des équations [A.II.14] et [A.II.46] il est possible d'établir un rapport entre le coefficient de diffusion et la conductivité, soit:

$$D = \frac{RT\lambda}{|z_i|F^2} \quad [\text{A.II.47}]$$

Il n'est pas surprenant qu'il y ait une relation entre D et λ puisque les phénomènes de diffusion et de conduction concernent les mouvements d'ions en solution. La différence est que dans le premier cas, les cations et les anions se déplacent tous les deux dans le même sens et dans le deuxième cas dans des sens opposés. Le tableau A.II.4 (106) donne les valeurs des coefficients de diffusion et des conductivités équivalentes à dilution infinie de quelques ions, à 25°C, dans l'eau.

TABLEAU A.II.4

| Ion | λ° | D° | Ion | λ° | D° |
|------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------------------|--|
| | S.cm ² .eq. ⁻¹ | cm ² .s ⁻¹ .10 ⁻⁵ | | S.cm ² .eq. ⁻¹ | cm ² .s ⁻¹ .10 ⁻⁵ |
| H ⁺ | 350 | 9,34 | OH ⁻ | 196 | 5,23 |
| Li ⁺ | 39 | 1,04 | Cl ⁻ | 76 | 2,03 |
| K ⁺ | 74 | 1,98 | NO ₃ ⁻ | 72 | 1,92 |
| Na ⁺ | 50,5 | 1,35 | CH ₃ COO ⁻ | 41 | 1,09 |
| Tl ⁺ | 75 | 2,00 | IO ₃ ⁻ | 41 | 1,09 |
| Pb ²⁺ | 73 | 0,98 | SO ₄ ²⁻ | 81 | 2,08 |
| Cu ²⁺ | 54 | 0,72 | Fe(CN) ₆ ³⁻ | 100 | 0,89 |
| Ni ²⁺ | 52 | 0,69 | Fe(CN) ₆ ⁴⁻ | 110,5 | 0,74 |

Coefficients de diffusion et conductivités équivalentes à dilution infinie dans l'eau, à 25°C (106).

A.II.4.3 Variation du coefficient de diffusion des électrolytes avec la concentration

Les interactions des espèces en solution sont à l'origine de la variation du coefficient de diffusion avec la concentration. Comme les ions qui diffusent se déplacent dans la même direction, la symétrie de distribution ionique dans la solution n'est pas perturbée et le phénomène de relaxation ne se produit pas. Par contre, il faut tenir compte de l'effet d'électrophorèse à cause des forces d'interaction des ions de charge positive et négative, superposé aux

mouvements du solvant faisant partie de l'atmosphère ionique. En se déplaçant donc, les ions transportent le solvant qui les entoure et ce mouvement, associé à la force d'interaction des ions de charge opposée, modifie leur vitesse.

L'expression générale du coefficient de diffusion, qui a été établie par Onsager et Fuoss (107) est :

$$D = \left(1 + c \frac{d \ln \gamma}{dc} \right) (D^\circ + \Delta_1 + \Delta_2) \quad [\text{A.II.48}]$$

où c représente la concentration, γ le coefficient d'activité molaire moyen et Δ_1 et Δ_2 des termes dus à l'effet d'électrophorèse pour les différents ions. Ces termes découlent de la fonction de distribution de Boltzmann pour les ions.

Les valeurs expérimentales de D par rapport aux valeurs théoriques ont été discutées par Robinson et Stokes dans leur ouvrage classique sur les solutions d'électrolytes (107).

Pour les électrolytes symétriques 1:1 les valeurs expérimentales de D concordent à 0,5% près aux valeurs calculées par l'équation d'Onsager et Fuoss pour des concentrations jusqu'à 0,01 M .

Pour les électrolytes symétriques de charge supérieure à 1, une partie des ions se trouve sous la forme de paires d'ions et les valeurs des résultats expérimentaux sont nettement plus importantes que les valeurs calculées des coefficients de diffusion. Cela semble indiquer que la mobilité de la paire d'ions est plus importante que celle de l'électrolyte dissocié ce qui pourrait s'expliquer par la perte de molécules d'hydratation quand cette dernière est formée.

Quant aux électrolytes non-symétriques, l'accord entre la théorie et l'expérience est médiocre, même quand l'électrolyte est presque complètement dissocié.

A.II.4.4 Diffusion des ions

La diffusion d'un ion qui est présent en faible quantité dans une solution d'un autre électrolyte est appelée auto-diffusion. C'est cette dernière qui intervient dans les expériences d'électrochimie menées en présence d'un électrolyte indifférent. Dans ce cas, l'ion diffuse dans un milieu où les autres ions

constituent un milieu constant et par conséquent le potentiel de diffusion n'existe pas: la seule force motrice du mouvement est le gradient de concentration.

A cause de la faible concentration de l'ion qui diffuse il n'existe pas d'effet d'électrophorèse. Par contre, l'effet de relaxation est important parce que les ions de l'électrolyte le plus concentré ne diffusent pas.

L'expression du coefficient d'auto-diffusion pour le ion j est la suivante :

$$D_j^* = u_j \left[kT - \frac{\kappa z_j^2 e}{3 \epsilon} \left(1 - \sqrt{d(u_j)} \right) \right] \quad [\text{A.II.49}]$$

où k est la constante de Boltzmann, κ est donné par l'équation [A.II.34] et $d(u_j)$ est une fonction qui dépend des charges et des mobilités des espèces présentes (107).

Quand l'espèce qui diffuse a un ion commun avec l'électrolyte plus concentré, par exemple ions 1, 2 et 3, l'ion 1 étant celui en faible concentration, l'expression de $d(u_j)$ est :

$$d(u_1) = \frac{|z_1|}{|z_2| + |z_3|} \left(\frac{|z_2| \lambda_2^\circ}{|z_1| \lambda_2 + |z_2| \lambda_1^\circ} + \frac{|z_3| \lambda_3^\circ}{|z_1| \lambda_3 + |z_3| \lambda_1^\circ} \right) \quad [\text{A.II.50}]$$

Pour des électrolytes 1:1, la valeur de D_j^* dans l'eau, à 25°C est donnée par :

$$D_j^* = D_j^{*\circ} \left[1 - 0,7816 \left(1 - \sqrt{d(u_j)} \right) \sqrt{c} \right] \quad [\text{A.II.51}]$$

où

$$D_j^{*\circ} = \frac{RT \lambda_j^\circ}{|z_j| F^2} \quad (\text{relation de Nernst-Einstein}) \quad [\text{A.II.52}]$$

C'est donc le coefficient de diffusion à dilution infinie des espèces électroactives qu'il faut considérer lors des réactions électrochimiques dont la vitesse est contrôlée par le processus de diffusion en présence d'un sel de fond. Par exemple, le coefficient de diffusion de l'ion hydrogène à dilution infinie est donné par :

$$D_{H^+}^{*\circ} = \frac{RT}{F^2} 349,5/1 = 9,3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

A.II.4.5 Diffusion des molécules

Le coefficient de diffusion à dilution infinie d'une molécule dont la taille est plus importante que celle des molécules du solvant peut être évalué à partir de la loi de Stokes (voir section A.II.3.3):

$$r = \frac{1}{6\pi\eta u}$$

La valeur de la mobilité u dans cette expression peut être exprimée en fonction du coefficient de diffusion et donc,

$$D^\circ = \frac{RT}{6\pi\eta r} \quad [\text{A.II.53}]$$

A.II.4.6 Diffusion des électrolytes partiellement dissociés

Pour les électrolytes associés, une partie importante du transport du soluté peut se faire par la diffusion de molécules, de paires d'ions ou d'aggrégats plus importants; cela affecte le coefficient de diffusion de deux façons différentes :

- soit parce que l'activité des ions en solution est réduite par rapport à celle d'un électrolyte complètement dissocié, ceci diminue la valeur du gradient d'énergie libre,

- soit parce que l'association de deux particules en une seule se traduit par la diminution de la résistance présentée par le solvant au déplacement des particules .

Pour un électrolyte partiellement dissocié, comme par exemple l'acide acétique, l'expression du coefficient de diffusion, proposée par Harned et Hudson (108) est:

$$D = \left[\alpha (D^\circ + \Delta_1 + \Delta_2) + 2(1 - \alpha) D^\circ_{12} \left(1 + \frac{c}{D^\circ} \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dc} \right) \right] \quad [\text{A.II.54}]$$

où α est le coefficient de dissociation, γ_{\pm} est le coefficient d'activité ionique moyen et D°_{12} représente le coefficient de diffusion hypothétique d'une paire d'ions isolée ou d'une molécule. Ce coefficient de diffusion est défini par

$D^{\circ}_{12} = kT u_{12}$, u_{12} étant la mobilité absolue de la paire d'ions ou de la molécule et k la constante de Boltzmann. Le coefficient de diffusion D°_{12} de l'acide acétique à dilution infinie calculé par cette expression est $1,201 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et le coefficient de diffusion de l'ion acétate calculé par l'expression de Nernst-Einstein [A.II.52] est $1,088 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Donc, la molécule d'acide acétique a une mobilité plus importante que celle de son anion.

A.II.4.7 Détermination expérimentale des coefficients de diffusion

La détermination expérimentale des coefficients de diffusion peut être réalisée soit à l'état stationnaire, à partir de l'équation [A.II.38], soit à l'état non-stationnaire, à partir de l'équation [A.II.39] (108).

Parmi les méthodes utilisées le plus fréquemment citons la méthode conductimétrique de Harned, de la cellule à diaphragme avec agitation magnétique, développée par Stokes et celle des franges d'interférence de Goüy sont .

Les deux premières méthodes sont basées sur des mesures de la conductivité des solutions et la dernière sur la variation de l'indice de réfraction avec la concentration.

Comme les valeurs des coefficients de diffusion sont directement proportionnelles aux courants d'électrolyse, elles ont été déterminées aussi par des méthodes électrochimiques.

Ces méthodes sont rapides et pratiques, mais il faut tenir compte des imprécisions sur les valeurs des constantes dans les expressions des courants limites de diffusion (109).

La détermination des coefficients de diffusion peut s'effectuer à l'aide d'une ultramicroélectrode, d'une façon analogue (110,111).

A.II.4.8 Mécanismes de transport de matière lors d'une réaction électrochimique

Le transport de matière d'une région à l'autre d'une solution est le résultat des différences de potentiel électrochimique entre ces deux régions, ou du mouvement d'un élément de volume de la solution (87). Ce transport peut avoir lieu par trois modes différents:

La migration qui est le mouvement des ions sous l'action d'un gradient de potentiel électrique et il constitue en même temps le moyen de transport du courant électrique au sein d'une solution électrolytique.

La diffusion représente le déplacement des espèces, ioniques ou moléculaires, sous l'action d'un gradient de concentration.

La convection est le transport de matière par agitation, transport hydrodynamique ou encore par des gradients de température ou de densité dans la solution.

Les relations entre ces processus de transport et leurs caractéristiques selon les différents types d'électrodes utilisées ont été envisagées dans le premier chapitre.

ANNEXE III

PARTIE EXPERIMENTALE

A.III.1 MESURES VOLTAMPÉROMÉTRIQUES

Un montage classique à trois électrodes a été utilisé :

- L'électrode de travail est une ultramicroélectrode à disque de platine :
 - soit EGG - G 0225 de 0,6 μm de rayon apparent (cf. section II.I.1.1)
 - soit TACUSSEL

- La contre électrode est un fil de platine de 1 mm de diamètre et de 5 mm de longueur.

- L'électrode de référence au calomel saturé d'origine Metrohm est placée dans un pont et est en contact avec la même solution que celle contenue dans la cellule.

-La cellule est thermostatée à $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pour l'étude des solutions aqueuses qui sont désaérées par un barbotage d'azote. Les solutions du mélange eau-acétonitrile sont également désaérées mais le courant d'azote est préalablement saturé d'acétonitrile pour éviter une diminution du volume de la solution par évaporation du solvant. La cellule est placée dans une cage de Faraday afin d'éviter les courants parasites.

-Toutes les mesures ont été réalisées avec un analyseur polarographique EGG modèle 174 A.

A.III.2 RÉACTIFS

Tous les réactifs ont été utilisés sans purification préalable, l'eau est distillée et déminéralisée (Milli Q - Millipore Corporation).

L'acétonitrile est un produit SDS purex 99,7% contenant 0,04% d'eau et ayant une teneur d'acidité en CH_3COOH de 0,0020%.

Les acides HCl , HClO_4 et H_2SO_4 sont des produits Merck suprapur, HNO_3 et CH_3COOH d'origine Prolabo, normapur.

$(\text{Et})_4\text{NH}_2\text{SO}_4$ et $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$ sont d'origine Fluka, respectivement puriss. et p.a. et NH_4ClO_4 de Ventron.

L'éthanolamine 1,2 est un produit Prolabo.

Les acides étudiés dans l'eau sont dosés par une solution étalon de NaOH. Les acides étudiés dans l'acétonitrile ne sont pas dosés à cause de l'instabilité des solutions et donc préparés à chaque essai à des concentrations approximatives, mais ceci ne pose pas de difficulté majeure pour la détermination du rapport i/i_d .

Les sels de potassium de l'hexacyanoferrate de fer (II) et de fer (III) sont des réactifs Fluka puriss. et ceux de sodium même origine, qualité purum.

L'hydroquinone est un produit Touzart & Matignon, le ferrocène Fluka purum ainsi que l'éthanolamine puriss. p.a..

Les électrolytes indifférents NaClO_4 , KClO_4 , KNO_3 et KCl sont des produits Prolabo normapur et les perchlorates de tétraéthylammonium et de tétrabutylammonium sont d'origine Fluka puriss.

A.III.3 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Afin de minimiser les erreurs des opérations de pesée et de dilution, les solutions d'étude dans l'eau ont été préparées à partir de solutions titrées, de concentration 0,1M.

Les solutions d'acides dans le mélange eau-acétonitrile ne sont pas titrées, puisqu'elles ne sont pas stables : de même, des solutions 0,1M sont préparées par pesée de la quantité nécessaire d'acide concentré dans une fiole jaugée et les solutions d'étude sont préparées par dilution.

Les études en absence et en présence d'électrolyte ont été faites dans la même solution d'acide, l'électrolyte étant pesé et rajouté sous forme solide dans la cellule.

A.III.4 MESURE DES COURANTS LIMITES

Deux cas sont à envisager pour la mesure des courants limites :

- Pour les paliers bien définis, parallèles à la courbe du courant résiduel, la hauteur du palier correspond au courant limite.

- Pour les paliers mal définis les valeurs des courants limites ont été prises à partir des extrapolations de la courbe du courant résiduel et de la vague voltampérométrique, d'après A. Vogel, Quantitative Analysis, p.646. Pour la mesure des rapports des courants en présence et en absence d'électrolyte support, les courants limites sont mesurés à un même potentiel, choisi sur la demi-longueur du palier obtenu en présence d'électrolyte support, puisque celui-ci est bien défini.

A.III.5 NETTOYAGE DE L'ULTRAMICROÉLECTRODE

Un traitement chimique avec le mélange 1:1 HNO_3 - H_2SO_4 suivi d'une activation électrochimique par des balayages cycliques entre - 0,1 et + 1,0 V / ECS à 20 mV.s^{-1} , d'après D.R. Rolison (Ultramicroelectrodes, 1987, Datatech Systems, Inc. Science Publishers) fut adopté pour les études dans l'eau.

Dans l'acétonitrile, le nettoyage par ultrasons est le plus efficace. L'équipement utilisé est une cuve à ultrasons Bronson B-3, $42 \text{ kHz} \pm 10\%$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. Bindra, A. P. Brown, M. Fleischmann, D. Pletcher, "The determination of the kinetics of very fast electrode reactions by means of a quasi-steady state method : The mercurous ion-mercury system Part I. Theory", *J. Electroanal. Chem.*,58(1975)31.
- (2) M. Lavallee, O. Schamme, N. Herbert Editeurs, "Intracellular glass micro-electrodes", John Willey & Sons Inc., N.Y., 1969.
- (3) R. M. Wightman, D. O. Wipf, "Voltammetry at Ultramicroelectrodes", dans *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard Ed., Vol. 15, Marcel Dekker, New York, 1989.
- (4) R. N. Adams, "Electrochemistry at solid electrodes", Marcel Dekker Inc., N.Y., 1969.
- (5) I. M. Kolthoff, J.J. Lingane, "Polarography", Vol.1, Interscience, New York, 1952, Chapitre 19.
- (6) A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie", Masson, 1983, Chapitre 1.
- (7) A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, "Steady state voltammetry" , *Anal. Chim. Acta*, 216(1989)177.
- (8) Ref. (6), p.159
- (9) J. C. Myland, K. B. Oldham, "General Theory of Steady-State Voltammetry", *J. Electroanal. Chem.*,347(1993)49.
- (10) Ref. (6), p.158
- (11) K. B. Oldham, "Edge effects in semiinfinite diffusion", *J. Electroanal. Chem.* 122(1981)1.
- (12) D. Shoup, A. Szabo, "Chronoamperometric current at finite disk electrodes", *J. Electroanal. Chem.*,140(1982)237.
- (13) Y. Saito, "A theoretical study on the diffusion current at the stationary electrodes of circular and narrow band types", *Review of Polarography of Japan*,15(1968)177.
- (14) Ref. (7), p. 204.
- (15) Ref. (6), p. 241.
- (16) Ref. (7), p. 203.
- (17) Ref. (7), p. 190.
- (18) R. M. Penner, M. J. Hebben, T. L. Longin, N. S. Lewis, "Fabrication and use of nanometer-sized electrodes in electrochemistry", *Science*,250 (1990)1118.
- (19) Ref. (6), p. 303.
- (20) S.A. Schuette, R.L. McCreery, "Square wave voltammetry on platinum micro-disk electrodes using synchronous demodulation", *J. Electroanal. Chem.*, 191(1985)329.

- (21) K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, "Scan rate dependence of the apparent capacitance at microvoltammetric electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985)417.
- (22) A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, "Electrochemistry in organic solvents without supporting electrolyte using platinum microelectrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 168(1984)299.
- (23) Ref. (7), p. 216.
- (24) K. B. Oldham, "Theory of microelectrode voltammetry with little electrolyte", *J. Electroanal. Chem.*, 250(1988)1.
- (25) L. Geng, A.G. Ewing, J. C. Jennigan, R. W. Murray, "Electrochemical reactions of solutes and of electroactive polymer films in low dielectric media: toluene and heptane", *Anal. Chem.*, 58(1986)852.
- (26) M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts, R. M. Wightman, "Faradaic electrochemistry at microvoltammetric electrodes", *Anal. Chem.*, 52(1980)946.
- (27) R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, "Microvoltammetric electrodes", 53(1981)1125A.
- (28) J. J. Lingane, I. M. Kolthoff, "Fundamental studies with the dropping mercury electrode. II. The migration current", *J. Am. Chem. Society*, 61(1939),1045.
- (29) Ref. (6), p. 138.
- (30) G. Charlot, J. Badoz-Lambling, B. Trémillon, "Les Réactions Electrochimiques", 1959, Masson et Cie., Paris, p.15.
- (31) C. Amatore, B. Fosset, J. Bartelt, M. R. Deakin, R. M. Wightman, "Electrochemical kinetics at microelectrodes. Part V. Migrational effects on steady or quasi-steady state voltammograms", *J. Electroanal. Chem.*, 256 (1988)255.
- (32) B. Benzakour, Thèse de Doctorat, 1993, Université de Nancy I.
- (33) K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", 1967, Academic Press, p.169.
- (34) V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", 1962, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., p. 30.
- (35) Ref. (6), p.137.
- (36) J. Heyrowsky, J. Kuta, *Principles of Polarography*, 1966, Academic Press, New York-London.
- (37) D. Mac Gillavry, "On the theory of limiting currents. II. Limiting currents of cells without and with an indifferent electrolyte", *Rec. Trav. Chim.*, 56(1937)1039.
- (38) Ref. (34), Chapitre 6.
- (39) J. Newman, "Effect of ionic migration on limiting currents", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5(1966)525.
- (40) Ref. (33) p. 171.

- (41) M. Goto, M. Grenness, K. B. Oldham, "Semiintegral electroanalysis in the absence of supporting electrolyte", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50(1977)1950.
- (42) C. Y. Mak, H. Y. Cheh, "Migration considerations in chronopotentiometric analysis", *J. Electrochem. Soc.*, 135(1988)2262.
- (43) Ref. (6), p. 163.
- (44) Ref. (34), p. 293.
- (45) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, 24(1939)1.
- (46) Ref. (40), p. 175.
- (47) J. Heyrowsky, M. Bures, "Polarographic studies with the dropping mercury Kathode. Part LXII. An increase of the sensitivity in the determination of the alkali metals", *Collection Czech. Chem. Commun.*, 8(1936)446.
- (48) Y. I. Karkhats, "Theory of the exaltation effect and the effect of correlation exaltation of migration current", 105(1979)97;
Y. I. Karkhats, A.V.Sokirko, "Theory of the effect of migration current exaltation taking into account dissociation-recombination reactions", *J. Electroanal. Chem.*, 303(1991)27.
- (49) Ref. (5), p.129.
- (50) I. M. Kolthoff, E. F. Orlemann, "The use of the dropping mercury electrode as an indicator electrode in poorly poised systems", *J. Am. Chem. Soc.*, 63(1941) 644.
- (51) E. Z. Brunner, *Physik. Chem.*, 47(1904)56.
- (52) L. R. Fresenius, *Z. Physik. Chem.*, 80(1912)481.
- (53) H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, "Voltammetry with stationary microelectrodes of platinum wire", *J. Phys. Chem.*, 45(1945)1061.
- (54) J. Coupez, "Réduction électrochimique de l'eau et de ses ions. I.", *Anal. Chim. Acta*, 16(1957)582.
- (55) J. J. Lingane, "Theory of chronopotentiometry with cylindrical electrodes. II. Application of theoretical transition time relation in reduction of ferric iron and hydrogen ion", *J. Electroanal. Chem.*, 2(1961)46.
- (56) J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Section 10.3, 1970, Plenum, N.Y..
- (57) Ref. (30), p. 35.
- (58) Ref. (7), p. 202.
- (59) A. H. M. Cosijin, "Diffusion polarisation of the hydrogen electrode. I. Theory", *J. Electroanal. Chem.*, 2(1961)437.
- (60) J. J. Lingane, R. L. Pecsok, "Quantitative interpretation of the polarographic hydrolysis current of chromic ion", *J. Am. Chem. Soc.*, 71(1949)425.
- (61) Ref. (6), p. 179.

- (62) S. Daniele, G. A. Mazzochin, "Striping analysis at mercury microelectrodes in the absence of supporting electrolyte", *Anal. Chim. Acta*, 273(1993)3.
- (63) M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, "The application of microelectrodes to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions", *J. Electroanal. Chem.*, 177(1984)97.
- (64) Ref. (5), p. 243.
- (65) G. Charlot, "Cours de Chimie Analytique Générale", Masson et Cie. Editeurs, p. 228, 1967
- (66) M. K. Chantooni, I. M. Kolthoff, "Reevaluation of the formation constants of the hydrated proton in acetonitrile", *J. Am. Chem. Soc.*, 92(1970)2236.
- (67) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, "Protonation in acetonitrile of water, alcohols and diethyl ether", *J. Am. Chem. Soc.*, 90(1968)3320.
- (68) J. F. Coetzee, I. M. Kolthoff, "Polarography in acetonitrile. III. Bronsted acids. Amperometric titration of amines with perchloric acid. Oxygen", *J. Am. Chem. Soc.*, 79(1957)6110.
- (69) J. A. Lanning, J. Q. Chambers, "Voltammetric study of the hydrogen ion/hydrogen couple in acetonitrile/water mixtures", *Anal. Chem.*, 45(1973)1010.
- (70) J. Desbarres, "Acidité dans l'acétonitrile", *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2103
- (71) F. E. Critchfield, J. B. Johnson, "A differential, alkalimetric determination of sulfuric acid-hydrochloric acid and sulfuric acid-nitric acid mixtures", *Anal. Chem.*, 26(1954)1803
- (72) P. Walden, E. J. Birr, *Z. Physik. Chem.*, 144(1929)269.
- (73) B. Keita, L. Nadjo, "Activation of electrode surfaces. Application to the electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction", *J. Electroanal. Chem.*, 191(1985)441
- (74) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, "The stability constant of the $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{HSO}_4^-$ ion and its mobility in acetonitrile", *J. Phys. Chem.*, 66(1962)1675.
- (75) J. Lelièvre, C. Le Feuvre, R. Gaboriaud, "Sur l'existence de plusieurs formes oxydées du ferrocène en solution", *C. R. Acad. Sc. Paris*, t.275, sérieC(1972)1455.
- (76) W. P. Fehlhammer, C. Moinet, "The influence of molecular oxygen and the specific role of the solvent in anodic oxidation of organometallic and organic compounds", *J. Electroanal. Chem.*, 158(1983)187.
- (77) W. Huang, R. M. Creery, "Electron transfer kinetics of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ on laser activated and CN^- modified Pt electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 326(1992)1.
- (78) Ref. (36), p. 150.
- (79) A. N. Frumkin, "Influence of cation adsorption on the kinetics of electrode processes", *Trans. Faraday Soc.*, 55(1959)156.

- (80) M. Shporer, G. Ron, A. Löwenstein, G. Navon, "Study of some cyano-metal complexes by nuclear magnetic resonance. II. Kinetics of electron transfer between ferri and ferrocyanide ions", *Inorg. Chem.*, 4(1965)361.
- (81) L. M. Peter, W. Durr, P. Bindra, H. Gerischer, "The influence of alkali metal cations on the rate of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ electrode process", *J. Electroanal. Chem.*, 71(1976)31.
- (82) J. Kuta, E. Yeager, "The influence of cations in the electrode kinetics of ferrocyanide-ferricyanide system on rotating gold electrode", *J. Electroanal. Chem.*, 59(1975)317.
- (83) C. Lee, F. C. Anson, "Inhibition of the electroreduction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ at microelectrodes in the absence of supporting electrolyte. Mediation of the inhibited reduction by methyl viologen", *J. Electroanal. Chem.*, 323(1992)38.
- (84) R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", 1959, Butterworths, London, p. 298.
- (85) 10. H. J. V. Tyrrel, K. R. Harris, "Diffusion in liquids", Butterworths, 1984, p.303
- (86) Ref. (84), Chapitre 4.
- (87) Ref. (56), Vol.1, Chapitre 4.
- (88) Ref. (84), p.42.
- (89) Ref. (84), p.43.
- (90) Ref. (5), Vol.1, p.56.
- (91) Ref. (84), p.126.
- (92) Ref. (84), p.121.
- (93) Ref. (84), p.123-129.
- (94) Ref. (84), p.161.
- (95) S. Blum, H. A. I. Schiff, "Transference numbers and ionic conductances of some quaternary ammonium chloride and bromide ions in nitromethane at 25°C", *J. Phys. Chem.*, 67(1963)1220.
- (96) C. H. Springer, J. F. Coetze, R. L. Kay, "Transference number measurements in acetonitrile as solvent", *J. Phys. Chem.*, 73(1969)471.
- (97) E. Price, "Electrolyte solvation and solution equilibria" dans "The chemistry of nonaqueous solvents", J. J. Lagowski Editeur, Academic Press, Vol. I, 1966, p. 80.
- (98) J. H. Roberts, "Conductivity in nonaqueous solvents" dans "The chemistry of nonaqueous solvents", J. J. Lagowski Editeur, Academic Press, Vol. IV, 1976, p. 5.
- (99) Ref. (84), Chapitre 5.
- (100) J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova, "Electrochemistry", 1970, Methuen&Co. Ltd., p.104.
- (101) G. Millazzo, "Electrochimie", 1969, Dunod, Chap. IA.II.

- (102) Ref. (84), Chapitre 7.
- (103) Ref. (84), p.150.
- (104) R. H. Stokes, "The variation of transference numbers with concentration", J. Am. Chem. Soc.,76(1954)1988.
- (105) Ref. (6), p.157.
- (106) Ref. (5), p. 55.
- (107) Ref. (84), Chapitre 11.
- (108) Ref. (84), Chapitre 10.
- (109) Ref. (84), p.168 et 323.
- (110) G. Denuault, M. V. Mirkin, A. J. Bard, "Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes", J. Electroanal. Chem.,308(1991)27.
- (111) M. Kakihana, H. Hikeuchi, G. P. Satô, "Diffusion current at microdisk electrodes", J. Electroanal. Chem.,117(1981)201.

RESUME

L'étude des phénomènes de transport de matière par migration concernant la réduction du proton a été effectuée à une ultramicroélectrode de platine.

L'analyse de l'effet de migration sur le courant limite a porté d'abord sur une seule espèce acide en solution, en comparant les courbes intensité-potential en absence puis en présence d'un excès d'électrolyte support (effet d'électrolyte).

Le comportement du proton dans l'eau et des acides du type BH^+ et HA^- dans l'acétonitrile a été précisé et une expression pour quantifier l'effet d'électrolyte a été proposée. Elle tient compte des conductivités équivalentes et des charges des espèces ioniques en solution, du nombre d'électrons échangés ainsi que du type d'électrode utilisée.

Les phénomènes d'exaltation, qui peuvent se manifester quand la réduction d'une espèce électroactive est précédée par celle d'une deuxième espèce présente simultanément dans la solution, ont été également étudiés. L'exaltation du courant de migration d'une espèce ionique a bien lieu même si sa transformation électrochimique précède celle de l'espèce moléculaire. Dans ce cas, si les mobilités ioniques sont voisines, le phénomène se traduit par le doublement de la vague de la molécule.

Mots clés : ultramicroélectrode, réduction du proton, effet d'électrolyte, effet de migration, effet d'exaltation, acides, électrochimie analytique, électrochimie "in situ".

ABSTRACT

Mass transport by migration concerning proton reduction at a platinum ultramicroelectrode has been studied.

The migration effect on limiting currents was studied first when only one electroactive species is present, by comparing the voltammograms obtained without and with an excess of a supporting electrolyte into the solution (electrolyte effect).

Proton behaviour in water and that of the BH^+ and HA^- acids in acetonitrile have been reported and an expression to quantify the electrolyte effect has been proposed. It takes into account the equivalent conductivities and charges of ionic species in solution, the number of electrons involved in the electrochemical reaction and the type of electrode utilised.

Exaltation phenomena produced when the reduction of an electroactive species follows the electrochemical reduction of a second species simultaneously present into the solution were equally studied. Exaltation of the migration current occurs even when its electrochemical transformation precedes the reaction of a molecular species. Then, if the mobilities of the ionic species are close to each other, the height of the reduction wave of the molecule is doubled.

RESUMO

O transporte de massa por migração relativo à redução do proton em um ultramicroeletrodo de platina foi investigado.

O efeito da migração sobre as correntes limite foi primeiramente estudado para uma só espécie eletroativa em solução através da comparação dos voltampérogramas obtidos na ausência de eletrólito suporte assim como na presença de um grande excesso do mesmo (efeito do eletrólito).

O comportamento do proton na água e dos ácidos do tipo BH^+ e HA^- em acetonitrila foi estudado e uma expressão para quantificar o efeito do eletrólito é proposta. Ela considera as condutâncias equivalentes e as cargas das espécies iônicas em solução, o número de elétrons envolvido na reação eletroquímica e o tipo de eletrodo utilizado.

Os fenômenos de exaltação da corrente de migração que podem se manifestar quando a redução de uma espécie eletroativa é precedida pela redução de uma segunda espécie presente simultaneamente na solução foram igualmente estudados. Observa-se que a exaltação da corrente de migração de uma espécie iônica ocorre mesmo quando sua transformação eletroquímica precede aquela da espécie molecular. Neste caso, se as mobilidades iônicas são próximas, a altura da onda da espécie molecular é duas vezes maior que na ausência da espécie iônica.