

## MANIPULATION N° 3-S3

### VOLTAMPÉROMÉTRIE COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL DU SYSTÈME $I_2/I^-$

#### 3.1 - INTRODUCTION.

La voltampérométrie désigne l'étude des courbes intensité-potentiel d'un système électrochimique. Dans cette technique, une différence de potentiel variable est appliquée aux bornes de deux électrodes d'une cellule de mesure et le courant qui traverse le circuit est enregistré. La cellule contient une solution avec des espèces chimiques pouvant donner une réaction d'oxydation ou de réduction.

Les progrès récents effectués en électronique sont à la base du développement de cette méthode, avec l'apparition de matériels performants, très sensibles, et à des prix abordables. Seule, ou couplée à d'autres techniques analytiques comme la C.L.H.P., elle est utilisée pour la détermination, qualitative ou quantitative, de nombreuses substances organiques et minérales.

La variation du potentiel imposé à l'électrode de travail, en fonction du temps, peut être : linéaire continue, différentielle avec impulsion, ou en forme de signal carré (figure 3-1). C'est le premier type qui sera utilisé dans cette manipulation (figure 3-1a).

Pour des raisons techniques, la cellule de mesure se compose en fait de trois électrodes (voir appendice A3.1) :

☞ une électrode de référence pour la mesure du potentiel. Les plus utilisées sont :

- Ag/AgCl (c'est celle utilisée dans le T.P.)
- Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (électrode au calomel)
- Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (électrode au sulfate mercurieux)

☞ une électrode auxiliaire en platine pour la mesure du courant;

☞ une électrode de travail où se produit la réaction électrochimique qui est une réaction d'oxydoréduction. Pour cette étude on utilise une électrode tournante constituée d'un barreau de platine noyé dans une gaine en Téflon<sup>®</sup>. La partie de l'électrode en contact avec la solution est un disque de 3 mm de diamètre (surface  $\approx 7 \text{ mm}^2$ ), perpendiculaire à l'axe de rotation. Le mouvement de l'électrode induit des phénomènes de convection au sein du liquide.

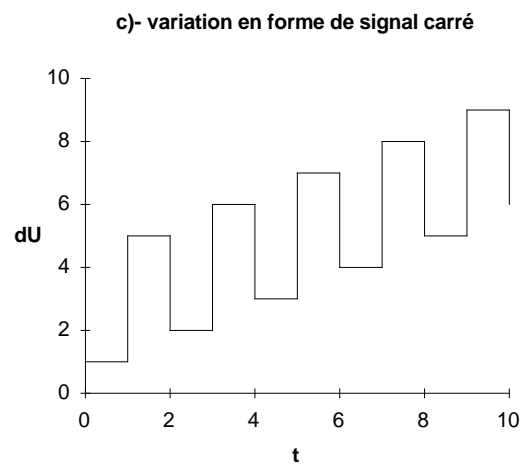
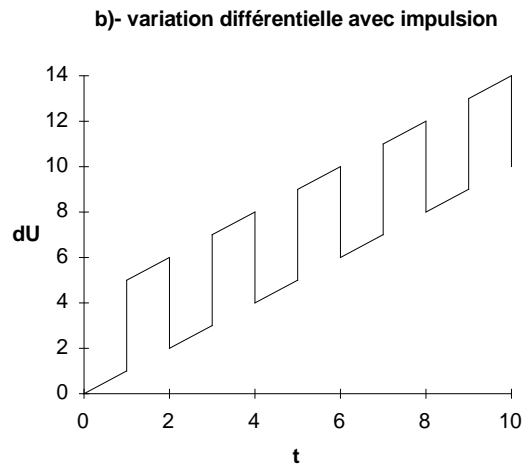
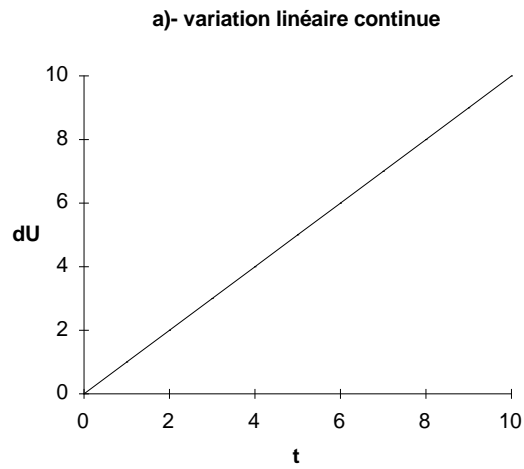
Historiquement, la voltampérométrie est née avec la polarographie qui est un cas particulier de cette technique, avec une électrode de travail à gouttes de mercure (voir la manipulation 5-S3 sur le dosage de l'acide L-ascorbique).

Les courbes obtenues, appelées voltampérogrammes, sont à la base de toutes les autres méthodes électrochimiques : ampérométrie, potentiométrie, coulométrie. Elles permettent d'expliquer leur principe et de comprendre leur utilisation.

Dans cette manipulation on se propose d'enregistrer les courbes voltampérométriques de solutions aqueuses contenant du diiode,  $I_2$ , et des iodures,  $I^-$ , à des concentrations diverses. L'électrolyte support est constitué par une solution aqueuse de chlorure de sodium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique.

T.P.  
3-S3

**Figure 3-1.** - Divers types de variation du potentiel appliqué.  
(les échelles du temps,  $t$ , et du potentiel,  $dU$ , sont arbitraires)



Le système  $I_2/I^-$  intervient dans de nombreux dosages, le diiode étant un réactif oxydant facile à mettre en oeuvre. Parmi les diverses utilisations citons :

- ✓ le dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fischer (manipulation 4-S3);
- ✓ le dosage par coulométrie de divers composés minéraux : As(III),  $H_2S$ , ..., ou organiques comme l'acide L-ascorbique (manipulation 5-S3);

Dans ces méthodes la fin du dosage est déterminée à partir de mesures électrochimiques :

- ✓ **Potentiométrie à courant imposé** : utilisée dans le dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fischer. La mesure du potentiel, qui tombe à une valeur nulle à la fin du dosage, permet l'automatisation complète du dosage.
- ✓ **Ampérométrie** : utilisée pour les dosages coulométriques. La fin du dosage est caractérisée par une augmentation rapide et importante de l'intensité.

Les courbes obtenues doivent permettre de bien comprendre le principe de fonctionnement de ces deux méthodes de détection de fin de dosage. Elles sont représentées sur la figure 3-3.

### 3.2 - RÉACTION CHIMIQUE SUR L'ÉLECTRODE ET COURANT DE DIFFUSION CONVECTIVE.

Si on place dans la cellule une solution contenant une substance électroactive, oxydable ou réductible, et si l'on applique une différence de potentiel  $\delta U$  entre l'électrode de travail en mouvement et l'électrode de référence, un transfert de matière se produit et il y a passage d'un courant. Ce dernier a deux composantes :

- ✓ ➤ un courant de migration, qui résulte du déplacement des particules chargées, c'est à dire les ions, sous l'influence du champ électrique. Ce courant est nul si la substance étudiée n'est pas sous forme ionique;
- ✓ ➤ un courant de diffusion, qui apparaît lorsqu'une réaction électrochimique se produit sur la surface de l'électrode. Ce courant est appelé courant de diffusion convective. L'électrode étant en rotation, un certain mouvement de fluide se produit au voisinage de sa surface. On peut mettre en évidence, au contact de cette surface, une zone où le fluide est immobile, appelée couche limite. Son épaisseur est très faible (0,001 à 0,01 cm). C'est là que va s'établir le gradient de concentration. Au delà de cette couche limite on peut distinguer une zone de convection, avec une première région où l'écoulement du fluide est laminaire, puis une autre où il est turbulent (figure 3-2).

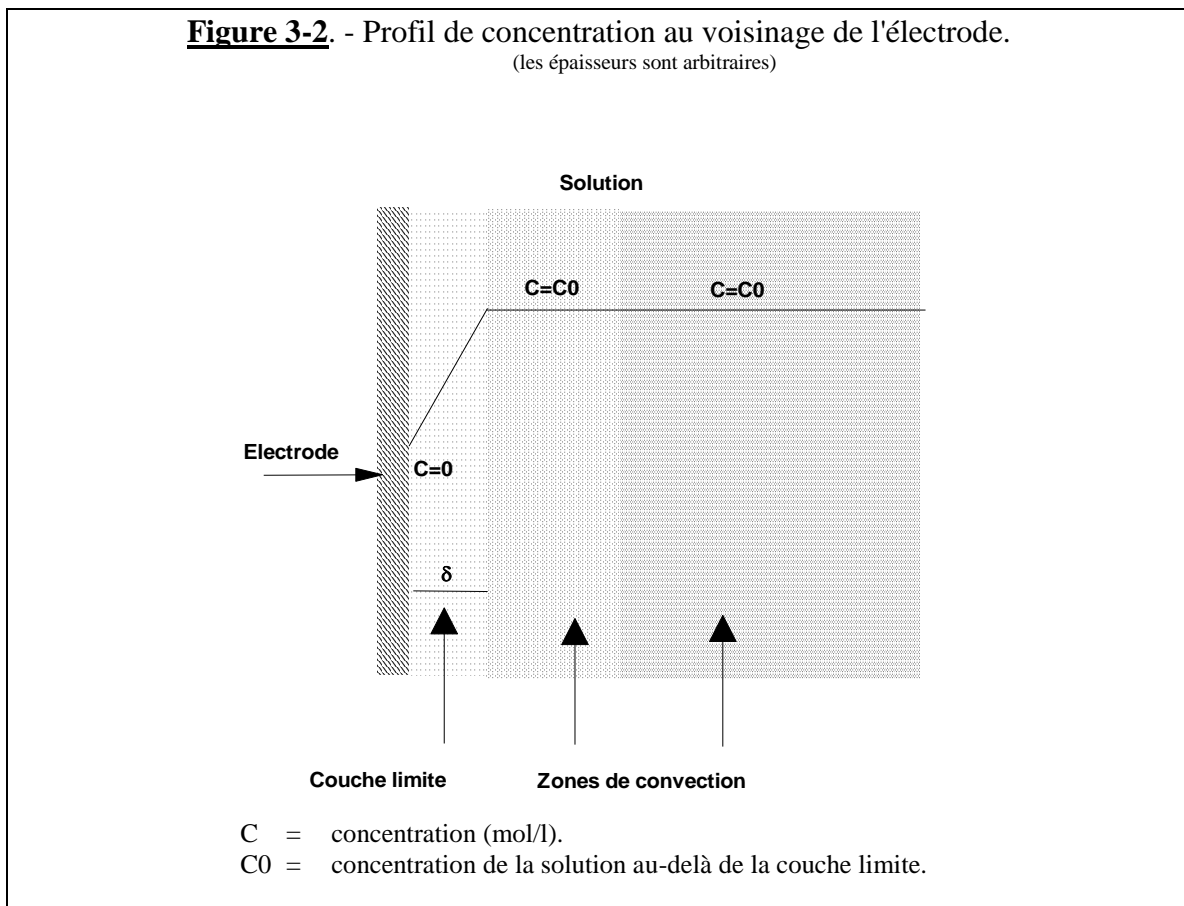
La voltampérométrie ne s'intéresse qu'au courant de diffusion convective. Pour s'affranchir du courant de migration on utilise un électrolyte support dont la concentration est environ 100 fois plus élevée que celle de la substance à analyser. Cet électrolyte de fond sert au transport de la presque totalité du courant de migration. Ses ions migrent mais ne subissent pas de réaction sur l'électrode, tant que le potentiel de décomposition n'est pas atteint (voir appendice A3.2).

Sans entrer dans les détails théoriques du fonctionnement de l'électrode tournante à disque (voir la référence 1), nous donnerons simplement les expressions liant l'intensité du courant aux conditions expérimentales.

Soit une anode de potentiel  $U_a$  (volt; V) et une cathode de potentiel  $U_c$  (V). Si  $i$  est l'intensité (ampère; A) qui traverse la solution et  $R$  sa résistance (ohm;  $\Omega$ ), la différence de potentiel  $\delta U$  aux bornes des électrodes s'écrit, par convention :

TP  
3-3

**Figure 3-2.** - Profil de concentration au voisinage de l'électrode.  
(les épaisseurs sont arbitraires)



$$\delta U = U_a + R \times i - U_c \quad (3-1)$$

Si on considère le cas d'une oxydation, l'électrode de travail constitue l'anode du circuit et l'électrode de référence constitue la cathode. Dans ces conditions  $U_c$  est constant, et par conséquent :

$$\delta U = U_a + R \times i - Cste \quad (3-2)$$

On peut éviter la mesure directe de la résistance  $R$ , par l'ajout d'une troisième électrode en platine, appelée électrode auxiliaire. Le système de mesure fait appel à des amplificateurs opérationnels. Le schéma du montage à trois électrodes et le principe de son fonctionnement sont présentés dans l'appendice A3.1. Le courant passe entre l'anode, constituée par l'électrode tournante, et l'électrode auxiliaire. La différence de potentiel mesurée est identique à celle existant entre l'anode, et la cathode constituée par l'électrode de référence.

Dans ces conditions :

$$\delta U = U_a - Cste \quad (3-3)$$

A l'anode la réaction électrochimique suivante se produit :



donc :

$$U_a = U_0 + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln\left(\frac{[\text{Oxy}]}{[\text{Red}]}\right) \quad (3-5)$$

et :

$$\delta U = U_0 + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln\left(\frac{[\text{Oxy}]}{[\text{Red}]}\right) - \text{Cste} = \text{Cste} + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln\left(\frac{[\text{Oxy}]}{[\text{Red}]}\right) \quad (3-6)$$

avec :

- R : constante des gaz parfaits (= 8,31451 J/mol/K)
- T : température (K)
- F : constante de Faraday ( $\approx 96485$  C/mol)

C'est le transfert d'électrons à l'électrode qui provoque le courant de diffusion. Le gradient de concentration,  $\partial C/\partial x$ , dans la couche limite, à la surface du disque de l'électrode tournante, provient de l'appauvrissement en réducteur en son voisinage. Ceci entraîne un flux de molécules de réducteur en direction de l'anode. Le courant de diffusion,  $i_l$ , est limité par la vitesse à laquelle l'espèce électroactive diffuse dans la couche limite, et on l'appelle **courant de diffusion convective limite**. Son intensité dépend du nombre de moles d'électrons échangés avec l'électrode par unité de temps (s). Levich a montré qu'il est proportionnel à la concentration :

$$i_l = k \times C \quad (3-7)$$

$$k = 150 \times n \times A \times D^{2/3} \times v^{1/2} \times \nu^{-1/6} \quad (3-8)$$

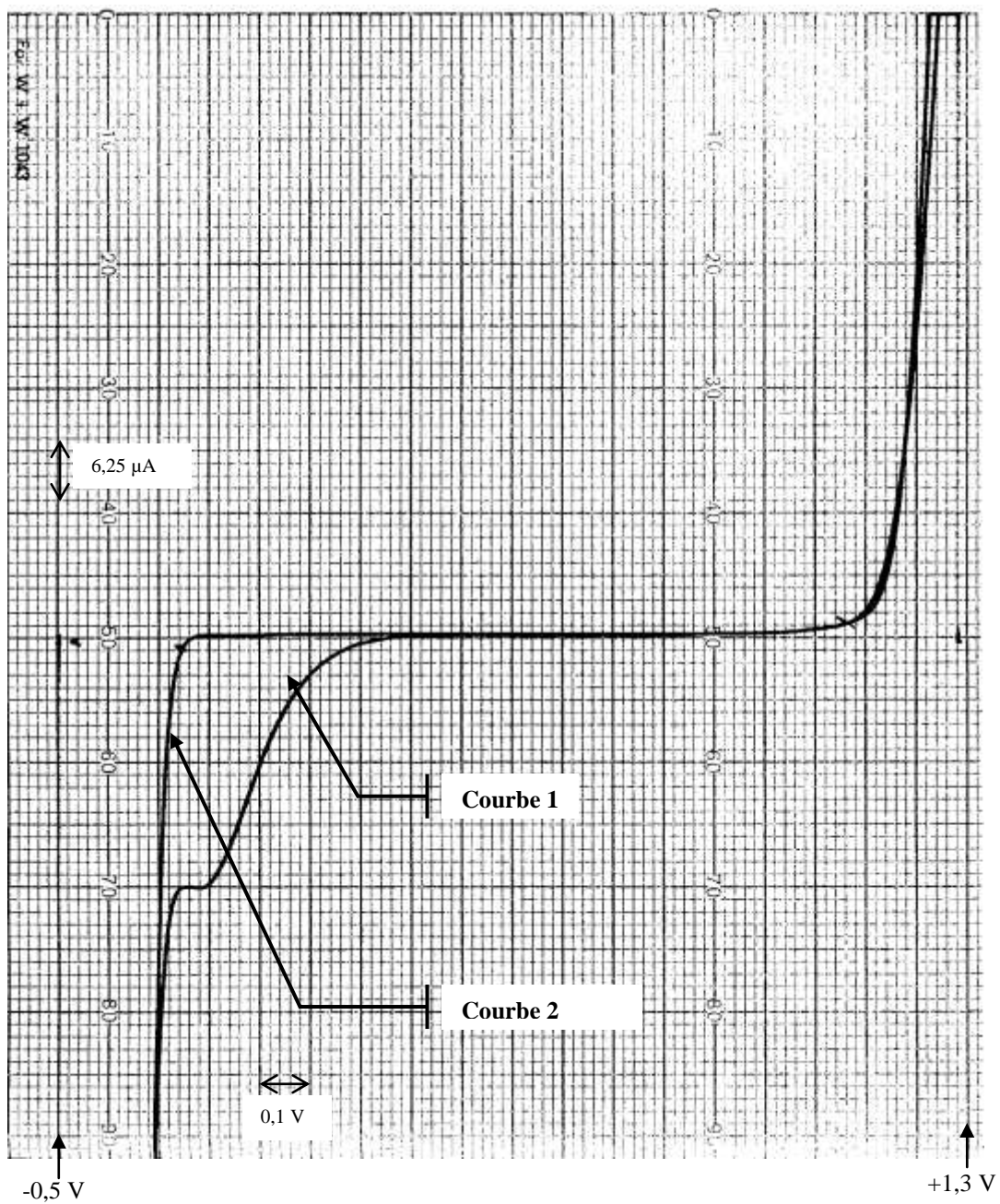
avec :

- $i_l$  : courant de diffusion limite ( $\mu\text{A}$ )
- C : concentration de l'espèce électroactive (mol/l)
- k : constante liée aux conditions expérimentales ( $\mu\text{A.l/mol}$ )
- n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction
- A : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )
- D : coefficient de diffusion de l'espèce active ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- v : vitesse de rotation de l'électrode ( $\text{s}^{-1}$ )
- $\nu$  : viscosité cinématique ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

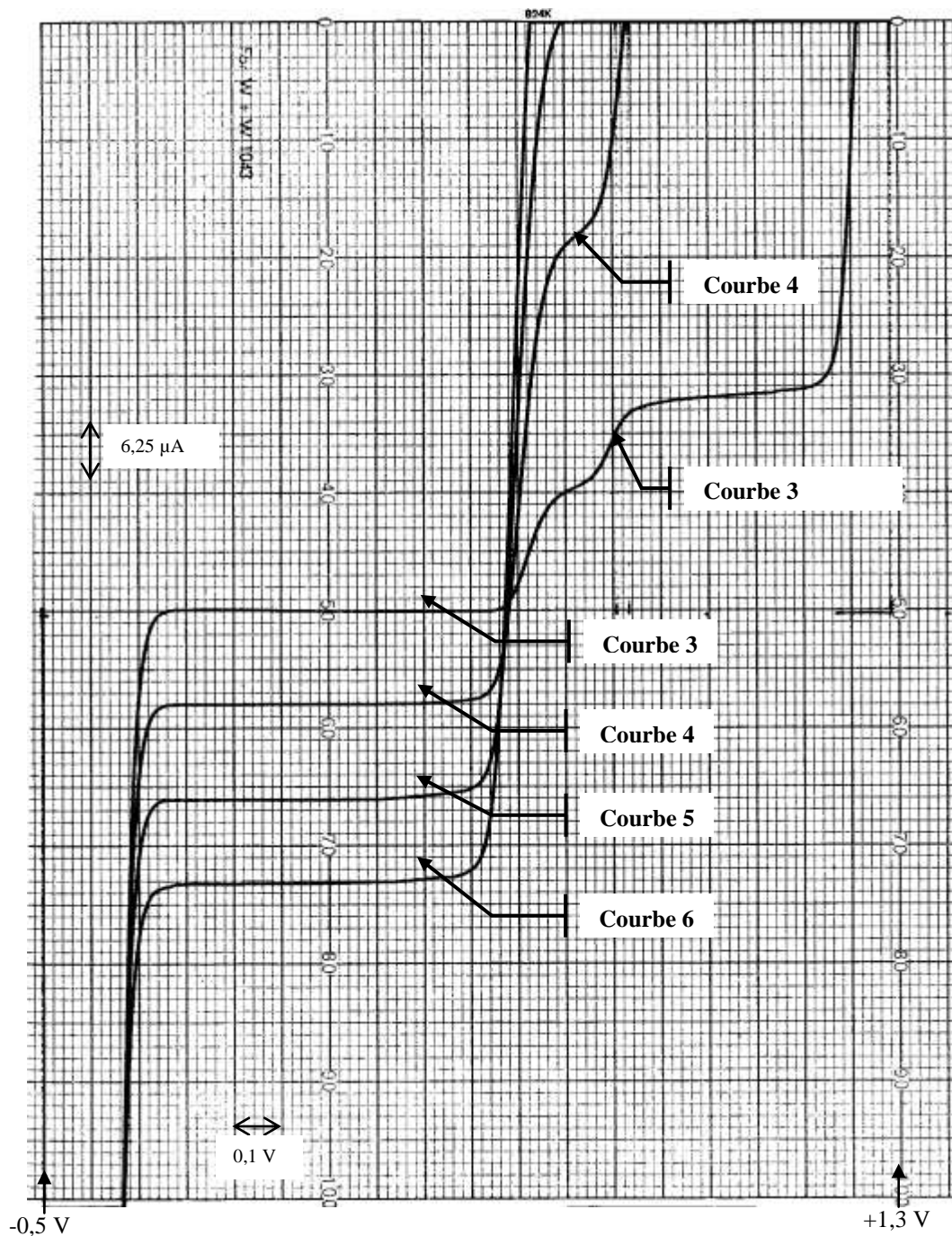
☒ **REMARQUE** : La surface de l'électrode étant très petite, la quantité de substance transformée est très faible. Sa concentration, C, peut donc être considérée comme constante pendant la mesure.



**Figure 3-3 (a)** - Courbes intensité-potentiel du système  $I_2/I^-$ .



**Figure 3-3 (b)** - Courbes intensité-potentiel du système  $I_2/I^-$ .



**TP. 3-83**



### 3.3 - MODE OPÉRATOIRE.

#### RÉACTIFS

Solution aqueuse d'électrolyte support (**sol. A**) :

NaCl : 35,065 g/l  
HCl à 37% : 0,830 ml

Solution aqueuse d'électrolyte avec iodures (**sol. B**; solution type utilisée en coulométrie) :

NaCl : 35,065 g/l  
HCl à 37% : 0,830 ml  
KI : 16,601 g/l

Solution aqueuse de diiode (**sol. C**) :

KI : 33,202 g/l  
I<sub>2</sub> : 12,690 g/l

Solution aqueuse d'acide L-ascorbique (**sol. D**) :

Acide ascorbique : 0,100 g/50 ml

Diazote (qualité 5.0; pureté de 99.999 % en volume).

#### MATÉRIEL

Polarographe Polarecord 663 VA Standard de METROHM.

2 fioles jaugées de 50 ml.

Pipettes jaugées de 1, 5 et 50 ml.

1 pipette graduée de 1 ml.

2 béchers de 100 ml forme haute.

1 pissette d'eau déminéralisée.

1 pissette de solution A.

1 poire à pipeter.

Pendant la mesure, les réglages du polarographe seront les suivants :

Vitesse de rotation (*stirrer/RDE*) : 3 (≈ 25 tours par seconde)  
Barbotage de diazote (*deaeration*) : 0

Le **logiciel NOVA** de la société METROHM permet une acquisition numérisée de l'ensemble des données. Trois procédures correspondant aux trois étapes de ce TP ont été préparées. Elles donnent, une à une les instructions à suivre pour la réalisation des expériences. Pour passer à l'instruction suivante, il suffit de cliquer sur le bouton 'OK' de la fenêtre de dialogue.

**ATTENTION** : Eviter de modifier les procédures.

Lorsqu'une procédure est terminée penser à sauvegarder vos données.

Avant chaque mesure, vérifier l'absence de bulles à l'extrémité de l'électrode de travail.

Les indications concernant l'appareillage seront données au cours de la séance de T.P..

#### 3.3.1 - Préparation de solutions diluées.

a) - Solution d'iodure de potassium (**sol. B<sub>1</sub>**) :

A l'aide d'une pipette jaugée, ajouter 5 ml de la solution B dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter au trait de jauge avec la solution A.

b) - Solution de diiode (**sol. C<sub>1</sub>**) :

A l'aide d'une pipette jaugée, ajouter 5 ml de la solution C dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution A. Cette solution contient également des iodures (0,02 mol/l).

**REMARQUE** : Dans la suite, le diiode en solution sera noté par I<sub>2</sub>. En fait il se trouve sous la forme I<sub>3</sub><sup>-</sup>



### 3.3.2 - Enregistrement des courbes.

Lancer le logiciel NOVA puis, en utilisant la Figure 3.4, repérer les différentes icônes nécessaires pour ce TP.

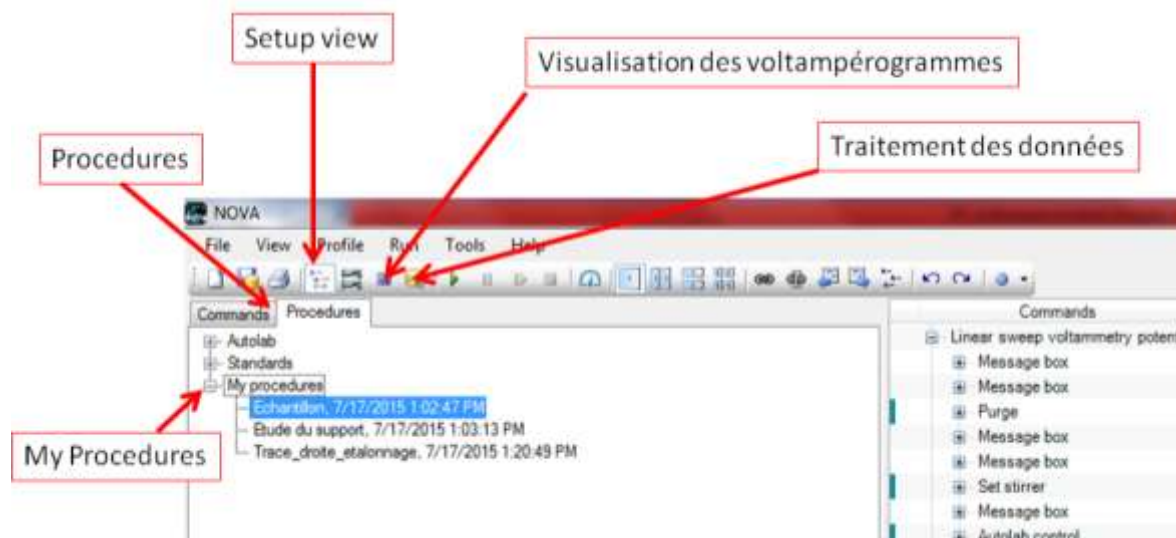


Figure 3.4 : Icônes et répertoires à identifier avant d'utiliser le logiciel d'acquisition de données NOVA.

### Partie 1 – Etude de l'électrolyte support.

Cette première partie du TP a pour but d'enregistrer deux voltampérogrammes obtenus de l'électrolyte support. Pour cela, sélectionner la procédure 'Etude\_du\_support' dans le répertoire 'My Procedures' (cf. Figure 3.4). Les instructions devant être exécutées par NOVA sont alors présentées dans la partie droite de la fenêtre (cf. Figure 3.5). Elles consistent en deux étapes principales :

- Tracé de la **courbe 1** correspondant au voltampérogramme de l'électrolyte support avant désoxygénation.
- Tracé de la **courbe 2** correspondant du voltampérogramme de l'électrolyte support après désoxygénation.

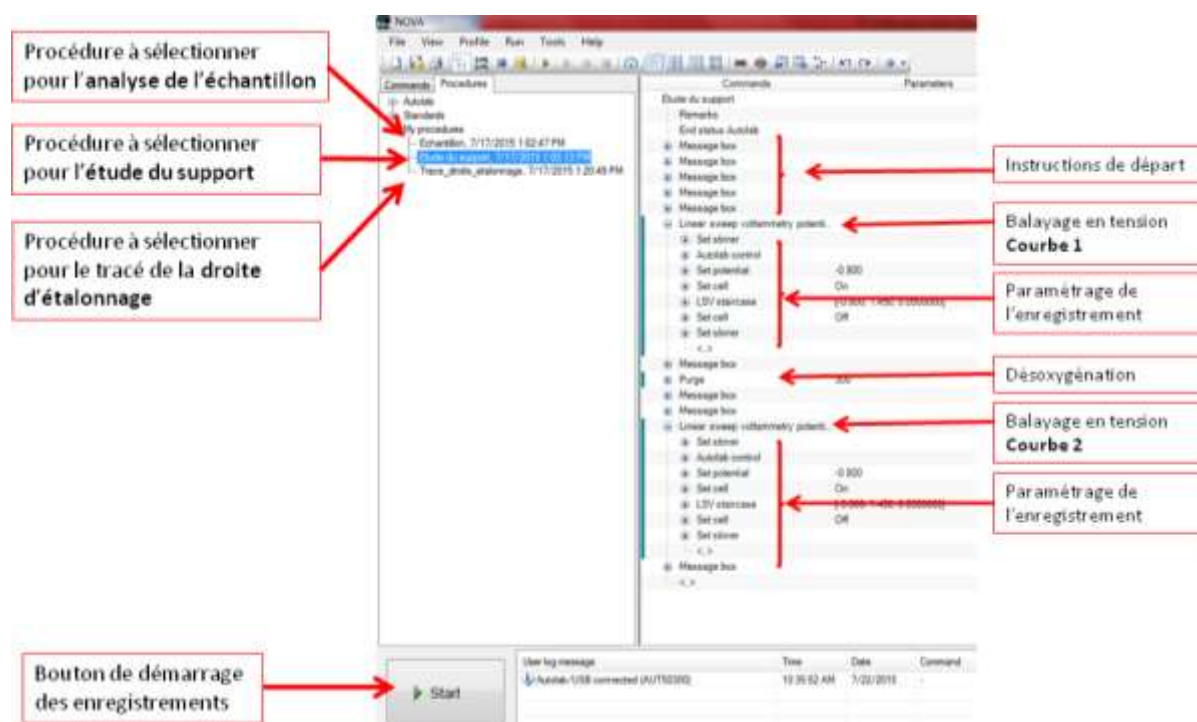


Figure 3.5 : Illustration des commandes exécutées par NOVA pour l'étude de l'électrolyte support.

Avant le début des tracés des courbes, des instructions vous seront données par NOVA notamment pour :

- le nettoyage des électrodes et de la cellule avec de l'eau déminéralisée,
- mettre 50 mL de la solution A dans la cellule à l'aide d'une pipette jaugée,
- mettre en route le moteur d'entraînement de l'électrode tournante.

Avant le tracé de la **courbe 2**, il vous sera demandé de faire barboter du diazote dans la solution pendant 5 minutes. Le but de cette opération est d'éliminer l'oxygène dissous.

Enregistrement des voltampérogrammes. Cliquer sur le bouton 'Start' (cf. Figure 3.4 en bas à gauche), puis suivre les instructions données dans les fenêtres de dialogue. Un zoom des voltampérogrammes obtenus est illustré dans la Figure 3.3 (a).

### **Partie 2 – Droite d'étalonnage.**

Cette deuxième partie du TP a pour but d'étalonner le voltampéromètre. Dans la procédure définie à cet effet on introduira dans un premier temps, 1 mL de la solution B<sub>1</sub> à l'aide d'une pipette jaugée, dans la solution étudiée dans la partie 1. On fera ensuite barboter du diazote pendant 30 secondes pour homogénéiser et désoxygéner la solution obtenue.

☒ **REMARQUE** : Si la solution a une coloration jaune clair, elle contient un peu de diiode. Il faut alors le neutraliser avec quelques gouttes de la solution d'acide L-ascorbique (sol. D - attention à ne pas en mettre en excès) jusqu'à obtention d'une solution incolore avant d'effectuer l'enregistrement.

A l'aide d'une pipette jaugée on introduira ensuite 1 mL de la solution C<sub>1</sub> dans la cellule et on fera barboter de l'azote pendant 30 secondes pour homogénéiser et désoxygéner la solution. Cette dernière opération sera répétée à 5 reprises.

Enregistrement des voltampérogrammes. Sélectionner la procédure 'Tracer\_Droite\_Etalonnage' (cf. Figure 3.4 en haut à gauche) puis cliquer sur le bouton 'Start' (cf. Figure 3.4 en bas à gauche). Suivre les instructions données dans les fenêtres de dialogue. Cette procédure permet de construire les **courbes 3, 4, 5, 6, 7 et 8**. Les voltampérogrammes des courbes 3, 4, 5 et 6 sont illustrés dans la Figure 3.3 (b).

☒ **REMARQUE** : Seules les courbes 4 à 8 seront utilisées pour l'étalonnage.

### **Partie 3 – Etude d'une solution échantillon.**

Cette troisième partie du TP est dédiée à l'étude d'un échantillon. Il faudra pour cela d'abord vider et nettoyer la cellule puis y introduire, à l'aide d'une éprouvette graduée, environ 30 mL de la solution échantillon avant désoxygéner pendant 5 min et faire la mesure (**courbe 9**). Il faudra ensuite ajouter 1 à 2 mL de la solution réductrice d'acide L-ascorbique (sol. D), jusqu'à la décoloration totale de la solution et refaire un enregistrement pour s'assurer de la disparition du diiode (**courbe 10**).

Enregistrement des voltampérogrammes. Sélectionner la procédure 'Etude\_Echantillon' puis cliquer sur le bouton 'Start'. Suivre les instructions données dans les fenêtres de dialogue. Cette dernière procédure permet de construire les **courbes 9 et 10**.

## **3.4 – TRATEMENT ET ANALYSE DES COURBES EXPÉRIMENTALES.**

Les données de chaque expérience sont enregistrées et accessibles de la manière suivante :

- 1 – Cliquer sur l'icône 'traitement des données' (cf. Figure 3.4 en haut). Il apparaît alors la configuration de la fenêtre représentée dans la Figure 3.6.
- 2 – Identifier puis choisir les **données du TP** à étudier.
- 3 – Sélectionner ensuite les **données à représenter**.
- 4 – Représenter les **valeurs numériques** et les copier, si nécessaire, dans un fichier excel pour le traitement final.

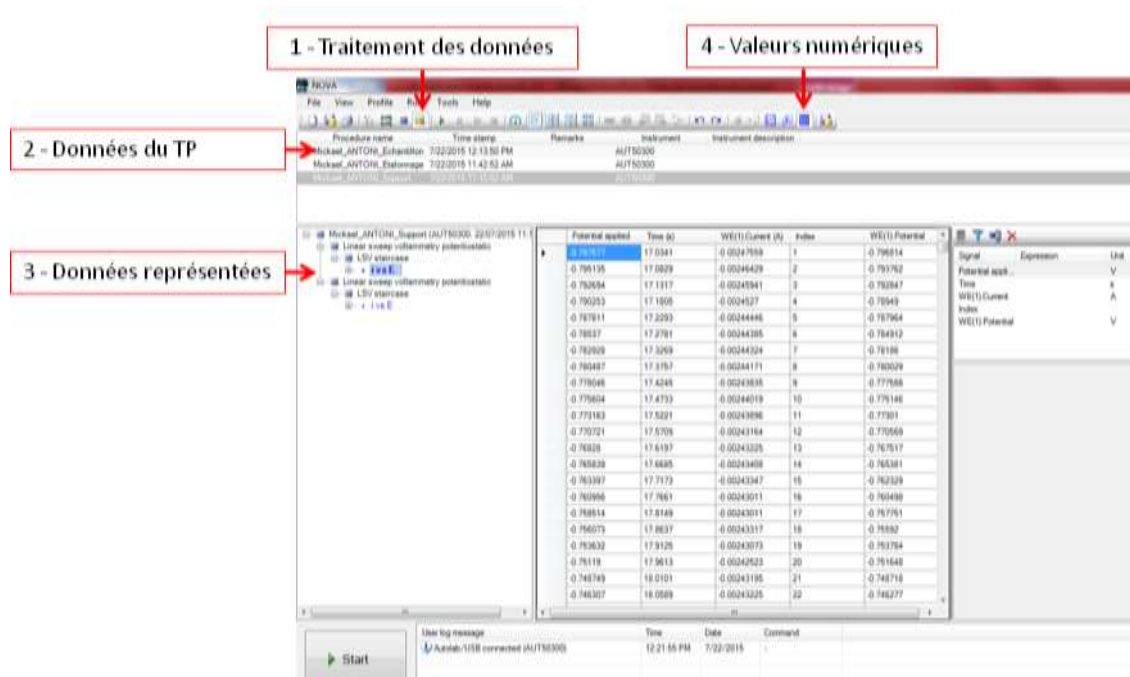


Figure 3.6 : Fenêtre de traitement de données dans le cas de l'étude de l'électrolyte support.

TP 3-53

### 3.4.1 – Traitement des données de la partie 1.

La **courbe 1** (cf. Figure 3-3 (a)) est enregistrée uniquement pour montrer l'indice de présence du dioxygène de l'air dissous dans la solution. Elle présente une déformation (vague) qui correspond à la réduction de ce dioxygène sur l'électrode. La réaction est la suivante :



Elle s'observe entre  $-0,40$  et  $0,00$  V ( $U_{1/2}$  voisin de  $-0,10$  V).

La **courbe 2** (cf. Figure 3-3 (a)) permet de déterminer le domaine de potentiel d'utilisation de la solution d'électrolyte support (appelé "domaine d'électroactivité"). Celui-ci est compris approximativement entre  $-0,3$  et  $+1,0$  V. Dans cette plage de potentiel, aucune des espèces chimiques présentes dans l'électrolyte ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ne réagit sur l'électrode de travail et le courant est donc nul. Ce domaine est fonction de l'électrolyte et de la nature de l'électrode.

Par contre, pour des potentiels inférieurs à  $-0,3$  V, il se produit une réduction des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et pour des potentiels supérieurs à  $+1,0$  V, les ions  $\text{Cl}^-$  sont oxydés ce qui provoque le passage d'un courant. Les réactions sont les suivantes :



#### Analyse des résultats.

- Imprimer sur une même feuille les courbes 1 et 2. Identifier les différents domaines réactionnels et y écrire les réactions à l'origine des courants mesurés.
- Faire un zoom des courbes précédentes dans le domaine de tension entre  $-0.5$  et  $1.3$  Volts et refaire la même étude.
- Déterminer les limites en tension puis la largeur du domaine d'électroactivité.

### 3.4.2 – Traitement des données de la partie 2.

La **courbe 3** (cf. Figure 3-3b) met en évidence la vague voltampérométrique de l'ion iodure. Elle correspond à la réaction d'oxydation :



La deuxième vague de hauteur équivalente à la précédente, est due à la réaction parasite :



La vague voltampérométrique du diiode est observable sur les **courbes 4, 5, 6, 7 et 8**. Elle correspond à la réaction de réduction :



La hauteur de cette vague est en principe proportionnelle à la concentration en diiode. Toutefois ce n'est plus le cas si la surface active de l'électrode de travail diminue par suite de phénomènes d'adsorption.

#### Analyse des résultats.

- Imprimer sur une même feuille les Courbes 3 à 8 avec une échelle adaptée. Identifier les différents domaines réactionnels ainsi que les réactions à l'origine des courants mesurés.
- Pour les courbes 4 à 8, évaluer la valeur du courant 'i' de chaque vague voltampérométrique associée à la réduction du diiode.
- Tracer la droite d'é talonnage  $i = f([I_2])$ .

☒ **REMARQUE** : Sur les courbes 4, 5, 6, 7 et 8 la vague de l'ion iodure est également modifiée et augmente de hauteur, car la concentration en iodures croît, puisque la solution de diiode ajoutée en contient.

### 3.4.3 – Traitement des données de la partie 3.

La **courbe 9** est celle de la solution d'électrolyte utilisée pour des dosages par coulométrie. Elle contient des iodures et une certaine concentration résiduelle de diiode.

#### Analyse des résultats.

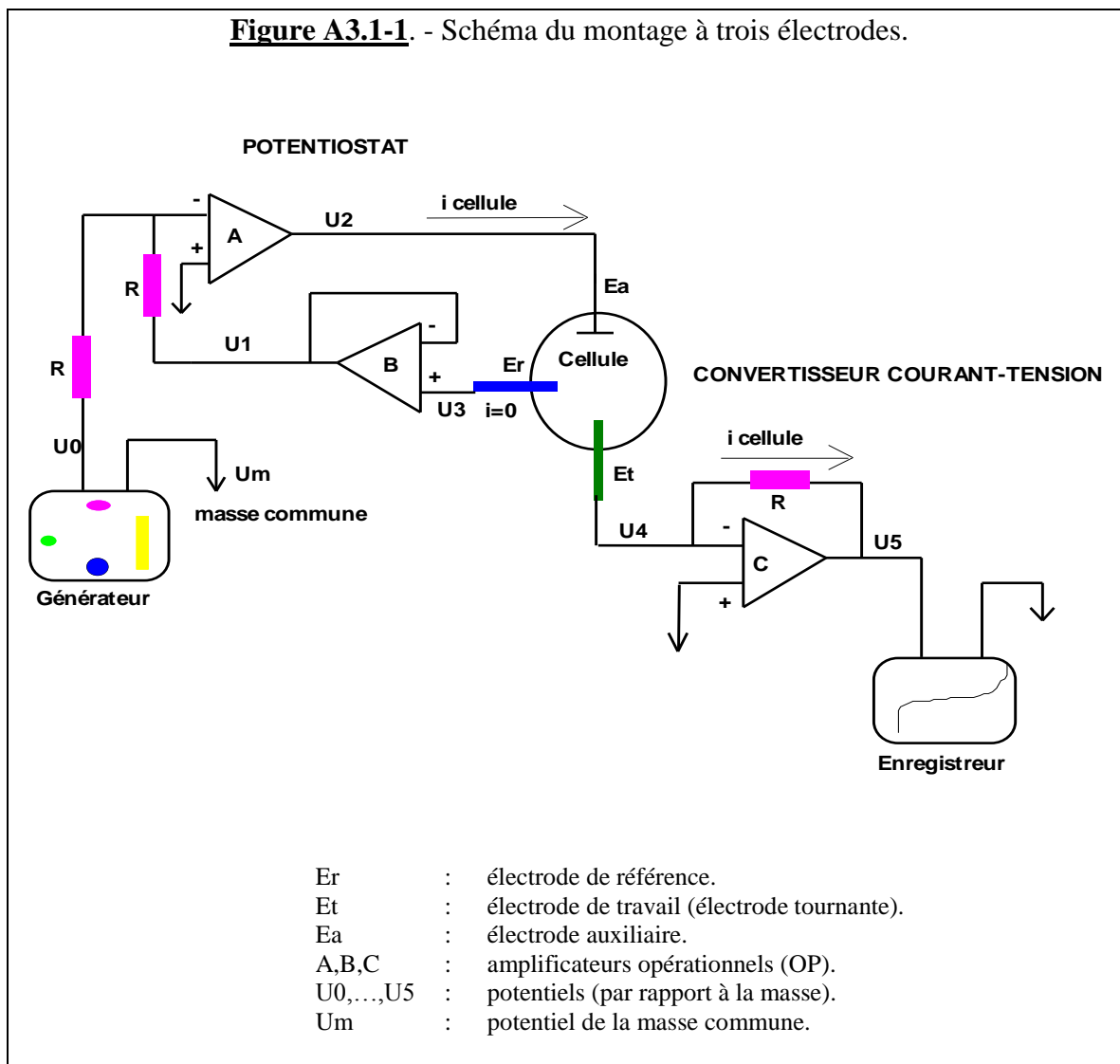
- Déterminer la valeur du courant 'i' de la vague voltampérométrique associée à la réduction du diiode observable sur la courbe 9.
- Donner la valeur de la concentration en diiode en utilisant la droite d'étalonnage  $i = f([I_2])$ .
- Evaluer la tension de décomposition de la solution.

## 3.7- BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A.J. BARD et L.R. FAULKNER, "Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications", Masson, 1983.
- (2) A.J. BARD Editor, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. 1, p. 91-153, Marcel Dekker, 1973.
- (3) D.A. SKOOG, D.M WEST et F.J. HOLLER, "Chimie Analytique", 7<sup>e</sup> éd., DeBoeck Université, 1997.
- (4) D.A. SKOOG, F.J. HOLLER, T.A. NIEMAN "Principes d'analyse instrumentale", 5<sup>e</sup> éd., DeBoeck Université, 2003.
- (5) B.H. VASSOS et G.W. EWING, "Electroanalytical Chemistry", John Wiley & Sons, 1983.

**APPENDICE A3.1**

**MONTAGE A TROIS ÉLECTRODES  
SCHÉMA ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT**



TP 3/53

D'après les caractéristiques et les fonctionnalités des amplificateurs opérationnels (OP), on peut expliquer, en simplifiant, le fonctionnement du montage.

Pour le circuit "potentiostat", l'amplificateur opérationnel B permet de faire varier la différence de potentiel entre l'électrode de référence,  $E_r$ , et la masse commune, en fonction de la tension délivrée par le générateur,  $U_0(t)$ . L'impédance d'entrée de cet amplificateur étant très élevée, aucun courant ne passe à travers l'électrode de référence. De plus celle-ci ayant un potentiel constant, c'est en fait le potentiel de la masse commune qui varie :

$$\delta U_{(t)} = U_{0(t)} - U_m \tag{A3.1-1}$$

$$U_3 = U_1 = U_{0(t)} = U_{Er} = Cste \quad (A3.1-2)$$

$$U_m = Cste - \delta U_{(t)} = f(t) \quad (A3.1-3)$$

L'électrode de travail étant reliée directement à l'entrée de l'amplificateur C, son potentiel est égal à celui de la masse. Par conséquent :

$$U_{Et} = U_4 = U_m = f(t) \quad (A3.1-4)$$

L'amplificateur A permet le passage du courant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail.

Dans le circuit "convertisseur courant-tension", l'amplificateur C permet de convertir le courant traversant la cellule en tension. Celle-ci, qui constitue la mesure, est appliquée à un enregistreur.

$$U_5 = -i_{cellule} \times R \quad (A3.1-5)$$

$$\boxed{\delta U_{mesure} = U_5 - U_m} \quad (A3.1-6)$$

Pour plus de détails sur le principe de fonctionnement des appareillages utilisés en électrochimie, consulter les références (1), (3) et (4), mentionnées dans le paragraphe 3.7.

## APPENDICE A3.2

### TRANSFERT DE MATIÈRE AUX ÉLECTRODES

On considère la réaction du diiode sur l'électrode tournante dans les conditions prévues pour l'enregistrement de la courbe 4.

La réaction qui intervient à la surface de l'électrode peut s'écrire :



La composition de la solution est approximativement la suivante (en négligeant l'acide chlorhydrique) :

[Cl <sup>-</sup> ]	=	0,6	mol/l
[Na <sup>+</sup> ]	=	0,6	#
[I <sup>-</sup> ]	=	0,001	#
[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	=	0,0002	#

Lorsque le potentiel de l'électrode de platine est convenable pour que la réduction du diiode en solution ait lieu, il se produit un transfert d'électrons à sa surface provenant de la réaction (A3.2-1). L'électrode se comporte comme une cathode. A l'anode un transfert équivalent se produit, provenant de l'oxydation des ions iode :



Au voisinage immédiat de la cathode se produit une diffusion des molécules I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Au voisinage immédiat de l'anode se produit une diffusion des ions I<sup>-</sup>. A l'intérieur de la solution, le courant est transporté par migration des seuls ions présents en quantité suffisante, à savoir les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

Si on considère le passage d'un courant de 2 moles d'électrons par unité de temps (en valeur absolue), on peut calculer la fraction de ce courant transportée par chacun des ions à l'aide des équations suivantes (voir la référence (1) du paragraphe 3-7) :

$$\tau_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum_k C_k \lambda_k} \quad (A3.2-3)$$

$$i = \frac{n \times F}{t} \rightarrow \frac{i}{F} = \frac{n}{t} = 2 \quad (A3.2-4)$$

$$i_j = \tau_j \times i = \tau_j \times \frac{n \times F}{t} = \frac{x_j \times |Z_j| \times F}{t} \quad (A3.2-5)$$

$$x_j = \tau_j \times \frac{n}{|Z_j|} \quad (A3.2-6)$$

avec :

$\tau$  = nombre de transport;

- $t$  = temps;
- $i$  = courant total;
- $x$  = nombre de mole d'ion.
- $n$  = nombre total d'électrons;
- $Z$  = nombre de charges de l'ion (valeur algébrique);
- $C$  = concentration de l'ion (mol/l);
- $\lambda$  = conductivité molaire de l'ion ( $m^2/s/V$ );
- $i_j$  = courant transporté par l'espèce  $j$  (mole d'électrons).

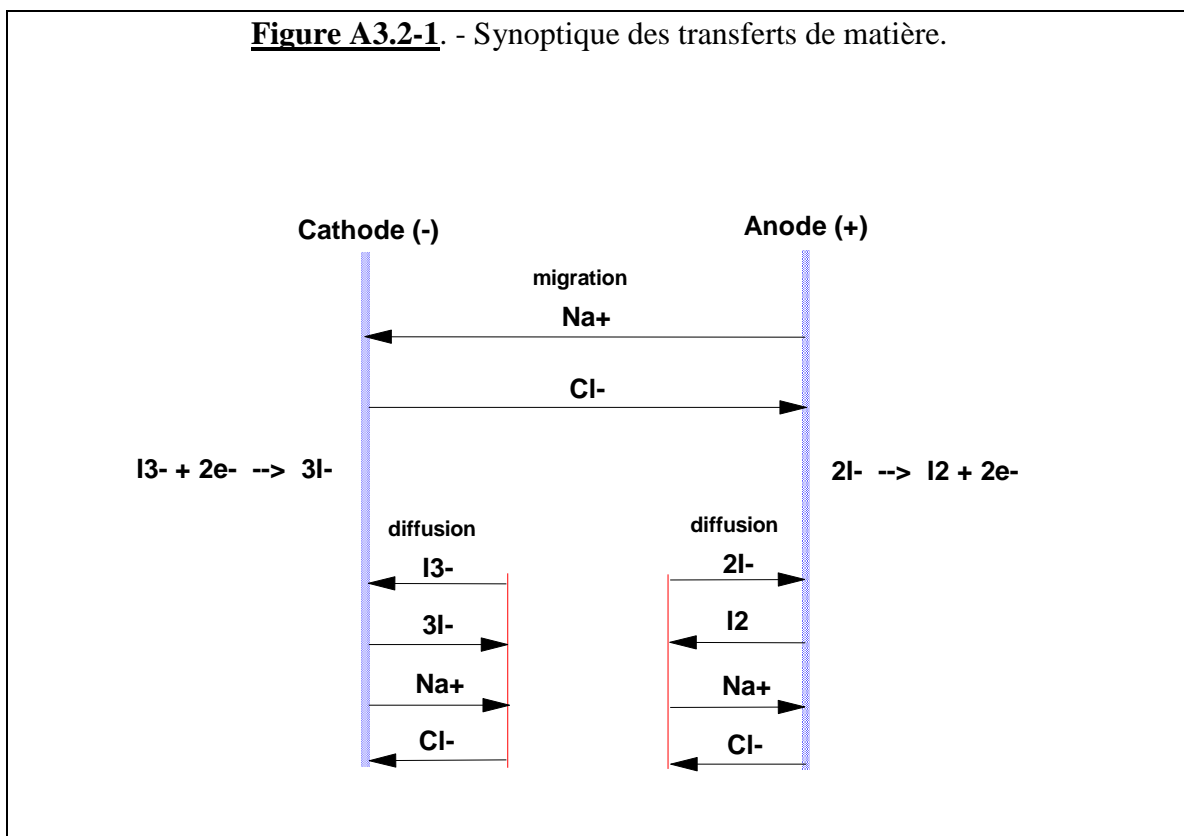
Pour simplifier, on peut considérer que les ions  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$  et  $I_3^-$  ont la même conductivité molaire (en fait à 25 °C :  $\lambda_{Na^+} = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2/\text{mol}$ ;  $\lambda_{Cl^-} = 7,64 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2/\text{mol}$ ,  $\lambda_{I^-} \approx \lambda_{I_3^-} = 7,68 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2/\text{mol}$ ), ce qui donne :

$$\tau_{Na^+} = \tau_{Cl^-} = 0,4995 \approx 0,5; x_{Na^+} = x_{Cl^-} = 1 \tag{A3.2-7}$$

$$\tau_{I^-} = 0,0008 \approx 0; x_{I^-} \approx 0 \tag{A3.2-8}$$

$$\tau_{I_3^-} = 0,0002 \approx 0; x_{I_3^-} \approx 0 \tag{A3.2-9}$$

Le synoptique des transferts de matière est représenté sur la figure A3.2-1.

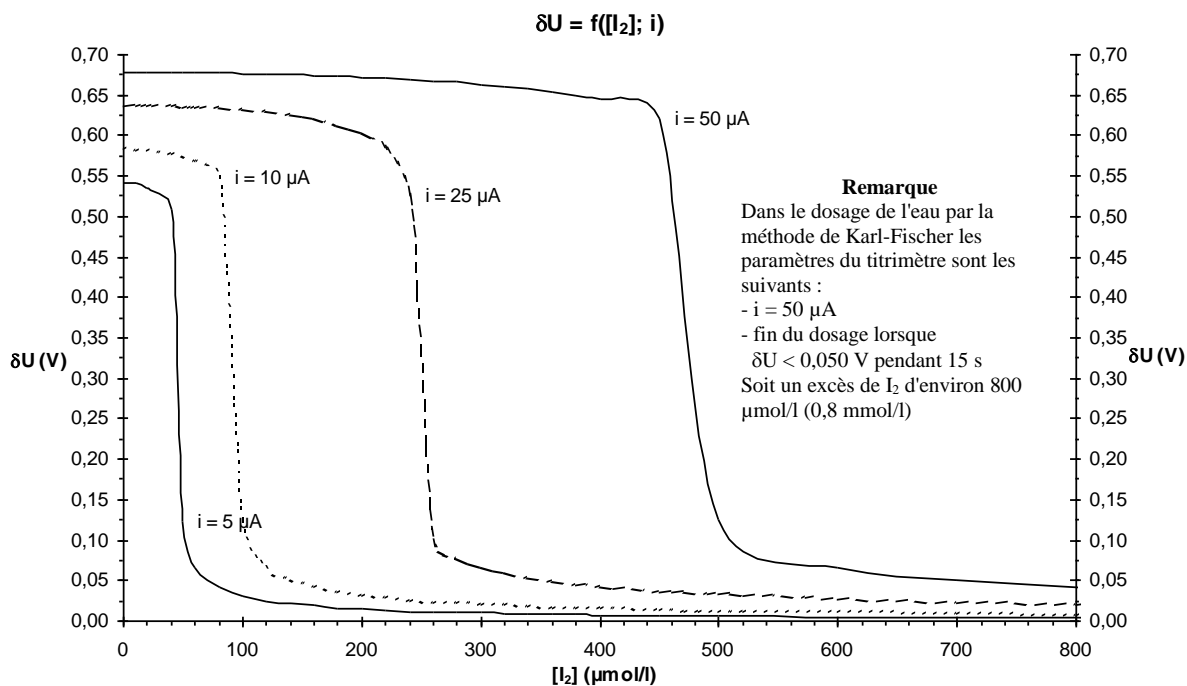




### APPENDICE A3.3

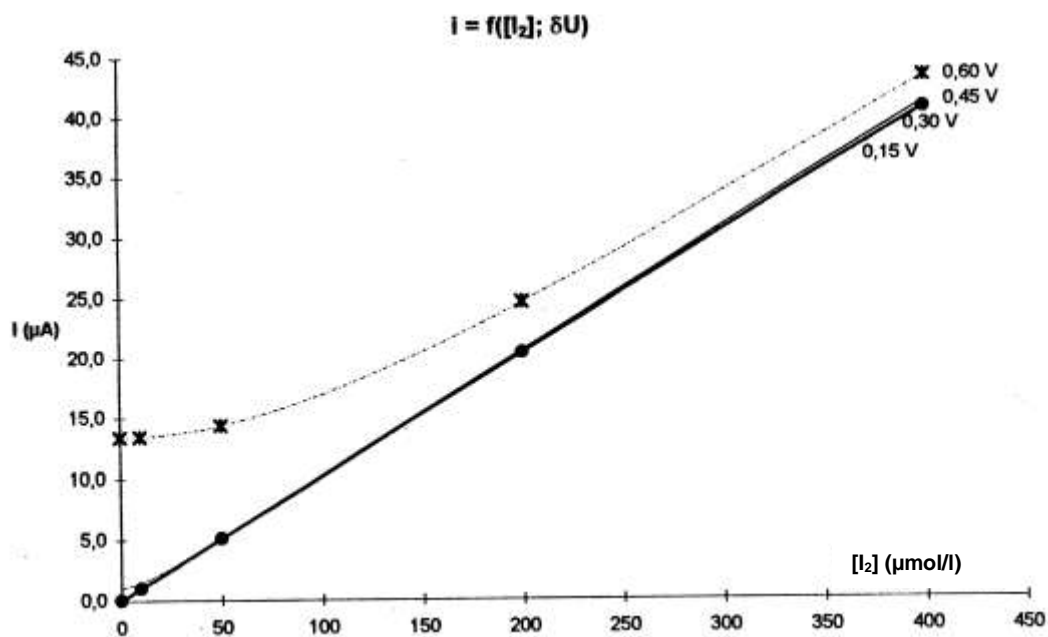
## EXPLOITATION DES COURBES VOLTAMPÉROMÉTRIQUES DU SYSTÈME I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>

Potentiométrie à courant imposé ([I<sup>-</sup>] = 0,1 mol/l) :



TP.3-53

Ampérométrie ([I<sup>-</sup>] = 0,1 mol/l) :



## FICHE DE RÉSULTATS

### T.P. 3-S3 - VOLTAMPÉROMÉTRIE

NOM(S): \_\_\_\_\_

GROUPE: \_\_\_\_\_

DATE: \_\_/\_\_/\_\_

#### ÉTUDE DE L'ÉLECTROLYTE SUPPORT :

Potentiel le plus faible pour lequel  $|i| \leq 10 \mu\text{A}$  ..... -  $U_{\min}$  (V) .....: \_\_\_\_\_

Potentiel le plus élevé pour lequel  $|i| \leq 10 \mu\text{A}$  ..... -  $U_{\max}$  (V) .....: \_\_\_\_\_

Domaine de potentiel utilisable ..... -  $(U_{\max} - U_{\min})$  (V) ... : \_\_\_\_\_

#### ÉTALONNAGE :

Étalon de diiode	$[I_2]$ ( $\mu\text{mol/l}$ )	Hauteur de la vague (cm)	Intensité ( $\mu\text{A}$ )
n° 1 (courbe 4)			
n° 2 (courbe 5)			
n° 3 (courbe 6)			
n° 4 (courbe 7)			
n° 5 (courbe 8)			

#### DOSAGE DE LA SOLUTION D'ÉCHANTILLON :

Hauteur de la vague voltampérométrique (courbe 9) : ..... - h (cm) .....: \_\_\_\_\_

..... - i ( $\mu\text{A}$ ) .....: \_\_\_\_\_

Concentration en diiode : ..... - C (mol/l) .....: \_\_\_\_\_

Tension de décomposition de la solution (courbe 10) ..... -  $U_{\text{dec}}$  (V) .....: \_\_\_\_\_