

7.1.7	Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie	372
7.2	Interactions soluté/soluté	374
7.2.1	Mise en évidence de la formation de paire d'ions	374
7.2.2	Extraction de l'ion permanganate par un agent de transfert de phase en milieu organique	376
7.2.3	Étude de la formation de paires d'ions	379
7.2.4	Dimérisation par liaison hydrogène	382
7.2.5	Complexation par un éther-couronne	385
7.2.6	Dosage complexométrique par un éther-couronne	387
7.2.7	Formation de micelles	390
7.2.8	Formation d'un gel d'hydrocarbure	393
7.2.9	Diagramme pseudo-ternaire de stabilité de microémulsions	394
Index des produits		398
Index thématique		401

Rappels sur les méthodes d'analyse physico-chimiques

1.1. Méthodes électrochimiques

1.1.1. Conductimétrie

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

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

CONDUCTIVITÉ ET CONDUCTANCE

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

a. Cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique est constituée de deux plaques de platine platiné parallèles, distantes d'environ 1 cm et de surface géométrique macroscopique d'environ 1 cm². Lorsque cette cellule est plongée dans une solution, l'ohmmètre connecté à la cellule conductimétrique mesure la conductance de la solution

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

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

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

$$G = k\sigma$$

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

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

b. Mesures de conductance

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

c. Mesures de conductivité : constante de cellule

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

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

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

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

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

LOI D'OHM POUR UNE SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

a. Conductivité ionique molaire

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

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

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

Soit \vec{j} le vecteur densité de courant

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

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

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

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

où la conductivité de la solution s'écrit

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

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

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

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

b. Dépendance des conductivités molaires avec la composition

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

Lorsque la concentration de l'électrolyte tend vers zéro, la conductivité molaire d'un ion tend vers une valeur limite appelée conductivité molaire limite et notée λ_i° . La conductivité molaire limite d'un électrolyte s'exprime en fonction de la conductivité molaire limite des ions. Pour un électrolyte de formule $A_x B_y$, une concentration c_0 en électrolyte se traduit par une concentration $x c_0$ en ion A et $y c_0$ en ion B :

$$\sigma = x c_0 \lambda_A^\circ + y c_0 \lambda_B^\circ = c_0 (x \lambda_A^\circ + y \lambda_B^\circ) = c_0 \Lambda^\circ$$

ce qui établit la relation

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

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

c. Loi de Kohlrausch – loi de Debye-Onsager

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

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

Cette loi est d'origine empirique.

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

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

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

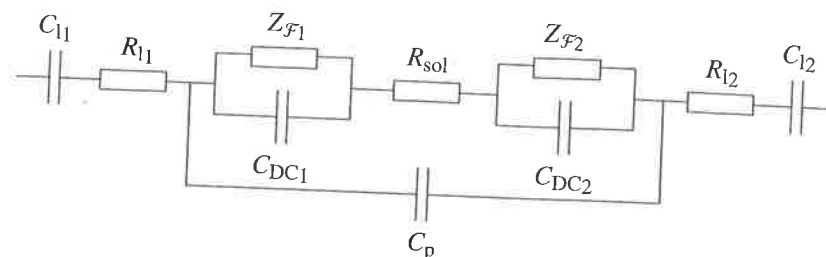
passage du courant. λ_e traduit la diminution de la conductivité molaire due au mouvement en contre-courant des ions de signe opposé.

SCHEMA ÉLECTRIQUE ÉQUIVALENT D'UN CONDUCTIMÈTRE

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

a. Modélisation d'une cellule conductimétrique

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



Ce schéma fait apparaître différents éléments :

- la résistance de la solution représentée par R_{sol} : c'est cette grandeur que l'on souhaite extraire des mesures ;
- chaque interface électrode/solution est modélisée par une pseudo-impédance complexe Z_F dite impédance faradique, en parallèle avec une capacité dite capacité de double couche C_{DC} . L'impédance faradique est l'équivalent électrique de la réaction électrochimique qui a lieu à l'interface ;
- la capacité C_p du condensateur formé par les deux plaques en regard de la cellule conductimétrique ;
- les résistances R_{11} et R_{12} et les capacités C_{11} et C_{12} correspondant aux câbles de connexion. Elles sont dues aux différents câbles de connexion qui relient la cellule conductimétrique au conductimètre. Elles sont en général négligeables devant les autres termes.

b. Étude des différents termes

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

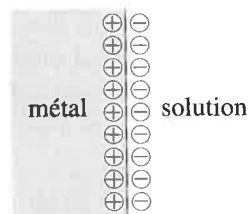
$$C_d = (\epsilon_r \epsilon_0) \frac{A}{l}.$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

La composante résistive est la somme de deux contributions :

$$R_F = R_T + R_W$$

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

$$R_T = \frac{RT}{nF i_0}$$

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

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

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

c. Condition d'utilisation du conductimètre

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

BIBLIOGRAPHIE

- BURGESS J., 1988, *Metal ions in solution*. Ellis Horwood Limited.
 J. BRAUNSTEIN, G.D. ROBBINS, 1971, *J. Chem. Educ.*, **48**, p. 52.
 GALAN W. EWING, 1985, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. Mc Graw-Hill Book Company.
 BRYANT W. ROSSITER, JOHN F. HAMILTON (dir.), 1986, *Physical Methods of Chemistry*, Volume II. John Wiley & Sons, 2^e éd.

1.2. Potentiométrie – pHmétrie

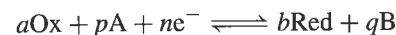
NOTION DE POTENTIEL DE PHASE – CONDITION D'ÉQUILIBRE POUR UNE DEMI-ÉQUATION ÉLECTRONIQUE

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

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

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

Considérons un processus électrochimique correspondant à une demi-équation rédox



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

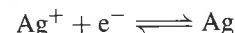
La condition d'équilibre électrochimique s'écrit

$$\sum_i v_i \mu_i = 0$$

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

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

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



La condition d'équilibre électrochimique s'écrit

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

ce qui fait clairement apparaître la différence de potentiel interfaciale

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

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

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

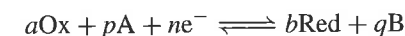
Afin d'attribuer des grandeurs thermodynamiques relatives à un couple d'oxydoréduction, une grandeur conventionnelle a été attribuée à un couple particulier, le couple H^+/H_2 . Par convention, on choisit, pour l'état standard à toute température

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

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

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

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



conduit à l'expression du potentiel d'électrode

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

LES DIFFÉRENTS TYPES D'ÉLECTRODES

a. Les électrodes de première espèce

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

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

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

b. Les électrodes de deuxième espèce

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

1.2.

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



La condition d'équilibre électrochimique s'écrit

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

ce qui donne pour la différence de potentiel interfaciale

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

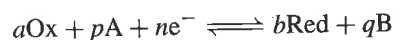
soit

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

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

c. Les électrodes de troisième espèce

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



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

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

soit

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

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

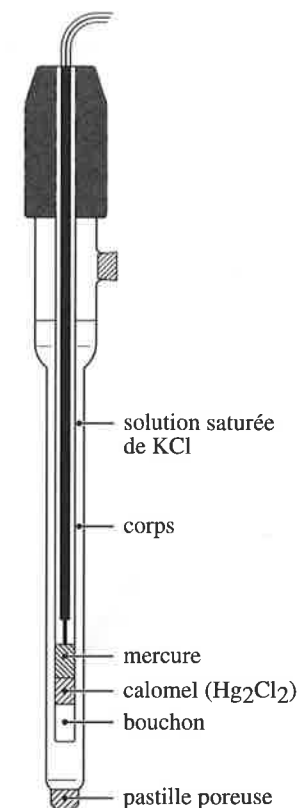
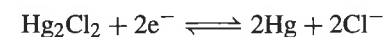


Schéma d'une électrode au calomel saturée.

d. Les électrodes de référence

Une électrode de référence doit avoir un potentiel que l'on peut considérer comme constant quelle que soit la solution avec laquelle elle est mise en contact. Couramment, on utilise l'électrode au calomel (système $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) ou l'électrode au chlorure d'argent (système $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$).

1. L'électrode au calomel. — Le couple rédox utilisé dans l'électrode au calomel est le couple $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. La réaction d'oxydoréduction est



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

$$\Phi_{\text{Hg}} - \Phi_{\text{sol}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(a(\text{Cl}^-))$$

où Φ_{Hg} est le potentiel du mercure et Φ_{sol} est le potentiel de la solution électrolytique en contact avec le chlorure de mercure (1).

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

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

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{Hg}} - \Phi'_{\text{sol}} &= E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(\text{Cl}^-) + \Phi_{\text{sol}} - \Phi'_{\text{sol}} \\ &= E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(\text{Cl}^-) - \Delta\Phi_j.\end{aligned}$$

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

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



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

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

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

et par une variation théorique du potentiel de jonction de

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

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

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

L'application de la loi de Nernst donne

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

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

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

e. Les électrodes de mesure de pH

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

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

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$$

Le proton libre n'existe pas en solution. Il est fortement solvaté par le solvant. En solution aqueuse, il s'agit d'un ion hydronium H₃O⁺ lui-même solvaté principalement sous forme de trihydrate. Il est présent sous forme ROH₂⁺ dans les alcools et RNH₃⁺ dans les amines primaires.

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

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

ou

$$a(\text{H}^+) = \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

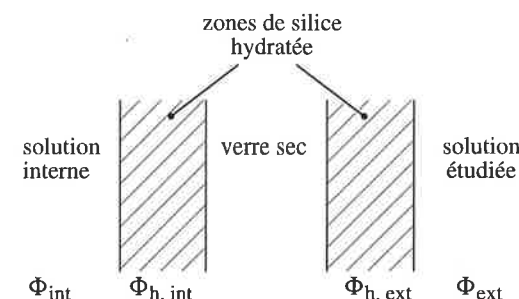
3. L'électrode de verre. — Elle est composée d'une électrode de référence plongeant dans une solution de pH fixé (généralement $AgCl/Ag$ dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$). Une fine paroi de verre sépare cette dernière solution de la solution dont on désire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

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

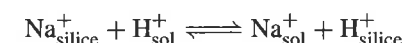
$$\Phi_{\text{Ag}} - \Phi_{\text{int}} = E^\circ(AgCl/Ag) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(Cl^-).$$

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

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



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



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

La différence de potentiel se décompose en trois termes :

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

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

$$\mu_{\text{sol}}^\circ(H^+) + RT \ln a_{\text{int}}(H^+) + \mathcal{F} \Phi_{\text{int}} = \mu_{\text{silice}}^\circ(H^+) + RT \ln a_{h, \text{int}}(H^+) + \mathcal{F} \Phi_{h, \text{int}}$$

soit

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

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

Ainsi

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

On montre (cf. § bibliographie) que

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

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

D'où

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

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

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

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

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

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

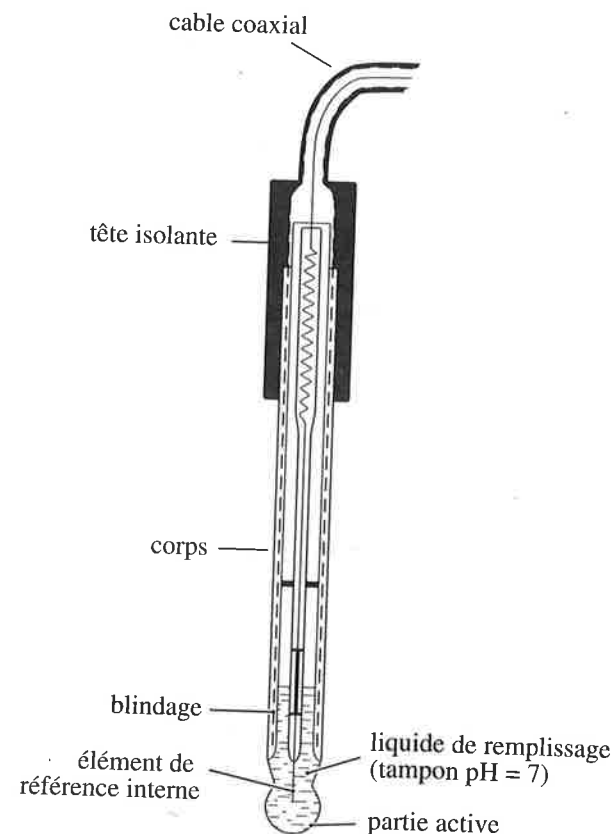


Schéma d'une électrode de verre

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

$$\Delta E = a + b \text{ pH}$$

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

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

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

- la réponse de cette électrode est faussée pour la mesure de pH très faibles (inférieur à 1) et pour les pH élevés (supérieur à 11). Cette dernière erreur (appelée erreur alcaline) est souvent due à la présence d'ions sodium qui peuvent intervenir au même titre que les ions hydronium dans la création du potentiel de jonction ($\Phi_{\text{ext}} - \Phi_{\text{int}}$) : la membrane de verre n'est pas totalement sélective aux ions hydronium. L'emploi d'un verre au lithium (à la place de sodium) permet d'éliminer l'erreur alcaline (si les solutions utilisées ne contiennent pas d'ions lithium) ;
- l'électrode de verre doit être hydratée pour être sensible aux ions hydronium. Il faut donc la maintenir dans une solution aqueuse (eau pure ou solution tampon de pH intermédiaire) lorsqu'elle n'est pas utilisée.

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

CHOIX DES ÉLECTRODES EN POTENTIOMÉTRIE

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

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

L'électrode de mesure peut-être :

- une électrode en verre indicatrice de l'activité des protons en solution ;
- une électrode métallique de première espèce, indicatrice de l'activité de certains ions métalliques en solution (exemple : argent, cuivre). L'échange électronique doit être rapide et le métal ne doit pas réagir avec le solvant ;
- une électrode métallique de troisième espèce (par exemple, électrode en platine) quand on veut étudier les couples d'oxydoréduction mettant en jeu des espèces solubles (par exemple le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) pour lesquelles l'échange

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

MESURE DU pH EN SOLUTION AQUEUSE

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

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

a. Étalonnage du pHmètre

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

b. Mesure

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

MESURE DU pH EN SOLVANT NON AQUEUX

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

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

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

BIBLIOGRAPHIE

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

1.1.3. Polarographie

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

LE POLAROGAPHE ET LES CONDITIONS OPÉRATOIRES

L'appareil comporte :

- une cellule contenant la solution à étudier dans laquelle plongent trois électrodes : l'EGM, une électrode de référence (par exemple, une électrode au calomel saturée) et une contre-électrode (un fil de platine) ;
- un potentiostat imposant une différence de potentiel stable et contrôlée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, différence de potentiel que l'on peut faire varier linéairement en fonction du temps ;
- un enregistreur de courant.

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

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

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

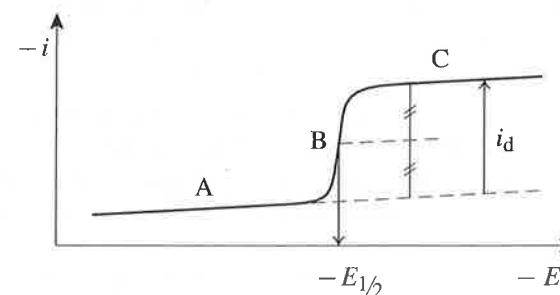
L'EGM a des propriétés intéressantes : c'est une électrode dont la surface est constamment renouvelée et n'est donc jamais modifiée par exemple par dépôt de produit à l'électrode ; elle donne des résultats très reproductibles. De plus la surtension de réduction des ions hydronium sur le mercure est beaucoup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

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

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

LE POLAROGRAMME

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



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