

Analyses ultramicroélectrochimiques des réactions dans l'acétonitrile et le dichlorométhane en absence d'électrolyte : application aux réactions d'extraction liquide-liquide par paire d'ions et par complexation.

Lydie Mignano

▶ **To cite this version:**

Lydie Mignano. Analyses ultramicroélectrochimiques des réactions dans l'acétonitrile et le dichlorométhane en absence d'électrolyte : application aux réactions d'extraction liquide-liquide par paire d'ions et par complexation.. Chimie analytique. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1995. Français. NNT : 1995NAN10228 . tel-01748606

HAL Id: tel-01748606
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748606

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

L.C.P.E.
Laboratoire de Chimie Physique
pour l'Environnement

UFR - STMP
Groupe de Formation Doctorale :
Sciences et Génie des Matériaux

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

université HENRI POINCARÉ NANCY 1

THESE

présentée en vue de l'obtentiondu titre de

Docteur de l'Université de Nancy 1
Spécialité Chimie et Electrochimie Analytique

par

Lydie MIGNANO

Analyses ultramicroélectrochimiques des réactions dans l'acétonitrile et le dichlorométhane en absence d'électrolyte. Application aux réactions d'extraction liquide-liquide par paire d'ions et par complexation

Soutenue le 4 juillet 1995

devant la commission d'examen

Membres du Jury

Président	Monsieur	M. LEROY
Rapporteurs	Monsieur	M. L'HER
	Monsieur	J.M. LECUIRE
Examinateurs	Monsieur	J. BESSIERE
	Monsieur	M. PERDICAKIS

AVANT-PROPOS

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été accomplis au Laboratoire de Chimie et Electrochimie Analytiques faisant partie du Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (LCPE - CNRS-UMR 9992) depuis le 1er Janvier 1994.

Je remercie le Directeur du LCPE, ***Monsieur Ehrhardt, Directeur de recherhe au CNRS***, de m'avoir accueillie comme tous les membres du Laboratoire de Chimie et Electrochimie Analytiques.

Je tiens à exprimer mon profond respect et ma sincère gratitude envers ***Monsieur le Professeur J. Bessière*** pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche. Je le remercie d'avoir contribué à ma formation scientifique, d'avoir su me diriger dans mes recherches par son aide constante et ses conseils judicieux.

Je remercie ***Monsieur le Professeur M. Leroy***, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse afin d'apporter sa compétence au jugement de ce travail.

Que ***Monsieur le Professeur J.M. Lecuire*** et ***Monsieur M. L'Her, Directeur de Recherche au CNRS***, qui ont accepté de lire et de juger cette thèse, soient chaleureusement remerciés pour toutes les attentions qu'ils ont eues pour ce travail et pour avoir apporté leurs compétences scientifiques pour la discussion de ce travail.

Je souhaite exprimer ma vive reconnaissance à ***Monsieur M. Perdicakis, Ingénieur de Recherche au CNRS***, pour son aide et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je le remercie d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier également ***Madame C. Louis, Maître de Conférence***, pour ses conseils et pour les fructueuses et amicales discussions que nous avons pu avoir ensemble.

Je remercie ***tous les collègues et amis du Laboratoire*** pour leur sympathie et leur esprit d'équipe. Je leur souhaite un plein succès dans leur activité professionnelle.

Je tiens à remercier tout particulièrement ***P. Lamesle*** pour sa patience ainsi que pour ses encouragements constants qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie ***le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur*** pour l'aide financière qu'il m'a apporté en m'accordant une allocation de recherche.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 ____ 7

1. I- LES ULTRAMICROELECTRODES ____ 7

1- I- A- INTRODUCTION 7

1- I- B- VOLTAMETRIE AUX ULTRAMICROELECTRODES 8

1- I- B- 1- Définitions 8

1- I- B- 2- Transport de matière en présence d'électrolyte support et expression du courant aux macro et ultramicroélectrodes 11

1- I- B- 2- a- Microélectrodes 12

1- I- B- 2- b- Ultramicroélectrodes 15

1- I- C- AVANTAGES DES ULTRAMICROELECTRODES 16

1- I- C- 1- Introduction 16

1- I- C- 2- Réduction de la chute ohmique 17

1- I- C- 3- Diminution du courant capacitif 19

1- I- C- 4- Voltamétrie à des vitesses de balayage de potentiel élevées 20

1- I- C- 5- Conclusion 21

1- I- D- EQUATION DES COURBES I = f(E) AUX UME 22

1- I- E- CONCLUSION 23

1- II- EFFETS DE MIGRATION ____ 23

1- II- A- EFFET DE MIGRATION EN MILIEU DISSOCIANT 24

1- II- A- 1- Courant de diffusion et de migration 24

1- II- A- 1- a- Introduction 24

1- II- A- 1- b- Courant de migration 25

1-II- A- 1- c- Courant de diffusion 26

1- II- A- 2- Effet d'électrolyte : expression de i/i_d 27

1- II- A- 2- a- Formule basée sur la variation des coefficients de diffusion avec la présence d'électrolyte 27

1- II- A- 2- b- Formule proposée par Amatore 29

1- II- A- 2- c- Formule basée sur l'égalité des mobilités absolues sans tenir compte des espèces formées à l'électrode 31

1- II- A- 2- d- Formule basée sur l'égalité des mobilités absolues en tenant compte des espèces formées à l'électrode 34

1- II- A- 3- Phénomènes d'exaltation du courant de migration dans l'acétonitrile 40
1- II- A- 3- a- Introduction 40
1- II- A- 3- b- Exaltation des ions bromure par le ferrocene dans l'acétonitrile 40

1- II- B- ANALYSE DES EFFETS D'ELECTROLYTE EN MILIEU PEU DISSOCIANT (ε<15) 42

1- III- LE DICHLOROMETHANE COMME SOLVANT D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE 45

1- III- A- PROPRIETES PHYSIQUES DU DICHLOROMETHANE 47

1- III- A- 1- Propriétés dues à la faible valeur de la constante diélectrique 47
1- III- A- 2- Propriétés solvatantes de CH_2Cl_2 49
1- III- A- 3- Miscibilité avec l'eau 50

1- III- B- BIBLIOGRAPHIE RELATIVES AUX ETUDES ELECTRO-CHIMIQUES MENEES DANS LE DICHLOROMETHANE COMME SOLVANT 50

1- III- C- DOMAINES D'ELECTROACTIVITE DU DICHLOROMETHANE 52

1- III- C- 1- Limitations anodiques 54
1- III- C- 2- Limitations cathodiques 55

1- III- D- LE FERROCENE DANS CH_2CL_2 56

CHAPITRE 2 : EFFET D'ELECTROLYTE EN MILIEU DISSOCIANT 60

2- I- ETUDE DES DIFFERENTS SYSTEMES DU CUIVRE DANS L'ACETONITRILE 60

2- I- A- INTRODUCTION 60

2- I- B- 1er CAS : SYSTEMES ENGAGEANT DES ESPECES SOLUBLES 61

2- I- B- 1- Mesures de conductibilité 61

2- I- B- 2- Etude du cuivre sur une UME de Pt 62
2- I- B- 2- a- $Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+}$ 62
2- I- B- 2- b- $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ 65

2- I- B- 3- Etude du système $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ à une électrode de mercure 68

2- I- C- 2ème CAS : SYSTEMES ENGAGEANT DES ESPECES INSOLUBLES 71

2- I- C- 1- $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{0}$ dans l'eau 71
2- I- C- 1- a- Etude sur l'UME de Pt 71
2- I- C- 1- b- Electrodes de mercure 73

2- I- C- 2- $Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$ dans l'acétonitrile 76
2- I- C- 2- a- Sur une ultramicroélectrode de platine 76
2- I- C- 2- b- Electrodes de mercure 78

2- I- C- 3- $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{0}$ dans l'acétonitrile 81
2- I- C- 2- a- Etude sur l'UME de Pt 81
2- I- C- 2- b- Sur une électrode de mercure 86

2- I- D- CONCLUSION 89

2- II- EFFET D'ELECTROLYTE SUR L'OXYDATION ET LA REDUCTION DES TRIIODURES EN MILIEU DISSOCIANT 90

2- II- A- OXYDATION DE I_3^- EN I_2 90

2- II- B- REDUCTION DE I_3^- EN I^- 91

2- III- EXALTATION DU COURANT DE MIGRATION DANS L'ACETONITRILE 93

2- III- A- EXALTATION DES IONS BROMURE PAR LE FERROCENE 93

2- III- B- EXALTATION DES IONS TRIIODURE PAR LE FERROCENE DANS L'ACETONITRILE 94

CHAPITRE 3 : EFFET D'ELECTROLYTE EN MILIEU PEU DISSOCIANT ____ 97

3- I-INTRODUCTION _____ 97

3- II- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE A UNE UME, DE L'IODE, DES IODURES ET DES TRIIODURES DANS LE DICHLOROMETHANE ____ 98

3- II- A- OXYDATION DES IODURES DANS LE CH_2CL_2 98

3- II- A- 1- Comportement électrochimique de l'iodure de tétrabutylammonium à une UME de Pt en présence d'électrolyte support (NBu_4ClO_4) 0, 1 M **98**

3- II- A- 2- Comportement électrochimique de l'iodure de tétrabutylammonium à une UME de Pt en absence d'électrolyte support, dans le dichlorométhane **99**

3- II- A- 3- Relation entre courant limite et concentration en iodure **100**

3- II- A- 4- Ajout progressif d'électrolyte support **103**

3- II- A- 5- Modélisation des effets de migration sur l'oxydation des ions iodure en milieu peu dissociant **106**

3- II- B- REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE L'IODE 110

3- II- B- 1- Stabilité de l'iode **110**

3- II- B- 2- Comportement électrochimique en présence d'électrolyte **110**

3- II- B- 3- Comportement électrochimique en absence d'électrolyte support **112**

3- II- B- 4- Addition progressive d'électrolyte support **112**

3- II- C- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES IONS TRIIODURE 114

3- II- C- 1- Dosage d'une solution d'iodure par l'iode **114**

3- II- C- 2- Effet de migration sur l'oxydation et la réduction des espèces triiodure en milieu peu dissociant **117**

3- II- D- CONCLUSION 117

3- III- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE PICRIQUE ET DES PICRATES 118

3-III- A- L'ACIDE PICRIQUE 118

3- III- A- 1- Introduction 118

3- III- A- 2- Propriété électrochimique de HPic à une UME de Pt 119
3- III- A- 2- a- En présence d'électrolyte support 119
3- III- A- 2- b- Sans électrolyte support 120

3- III- B- LES IONS PICRATE 121

3- III- B- 1- Introduction 121

3- III- B- 2- Propriété électrochimique des ions picrate à une UME de Platine 122
3- III- B- 2- a- En présence d'électrolyte support 122
3- III- B- 2- b En absence d'électrolyte support 123
3- III- B- 2- c- Addition progressive d'électrolyte 124

3- III- B- 3- Déprotonation de l'acide picrique par la trioctylamine 125

3- III- C- CONCLUSION 126

3- IV- EXALTATION DU COURANT DE MIGRATION D'ESPECES ELECTROACTIVES DANS LE DICHLOROMETHANE 126

3- IV- A- INTRODUCTION 126

3- IV- B- EXALTATION DE LA VAGUE DES HALOGENURES PAR LE FERROCENE 127

3- IV- B- 1- Cas des iodures : 127

3- IV- B- 2- Cas des bromures 129

3- IV- B- 3- Conclusion 130

CHAPITRE 4 : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET REACTION DE PARTAGE DANS LE DICHLOROMETHANE 132

4- I- TRAVAUX RELATIFS A L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE PAR PAIRES D'IONS ET PAR COMPLEXATION DANS CH_2CL_2 132

4- I- A- INTRODUCTION 132

4- I- B- ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES DE PARTAGE 133

4- I- B- 1- Introduction 133
4- I- B- 2- Principaux résultats fondamentaux de Gustavii 134

4- II-EXTRACTION PAR PAIRE D'IONS : ANALYSE PAR LES UME 136

4- II- A- REACTION DE PARTAGE DES IODURES 136

4- II- A- 1- Manipulation 136

4- II- A- 2- Calcul des constantes d'extraction et de dissociation 136

4- II- A- 3- Effet de masse sur le partage de Bu_4NI 140

4- II- A- 4- Influence de la nature des ions présents dans la phase aqueuse sur l'extraction des iodures par l'ion Bu_4N^+ 141

4- II- A- 5- Suivi de l'extraction des iodures par voltampérométrie dans la phase aqueuse et dans la phase organique 142

4- II- A- 6- Extraction d'un mélange (I^- / I_2) par CH_2Cl_2 et Bu4NCl 144

4- II- A- 7- Utilisation des effets d'exaltation en extraction 147

4- II- B- SYSTEMES DE L'ACIDE PICRIQUE ET DES PICRATES 150

4- II- B- 1- Réaction de partage de l'acide picrique 150

4- II- B- 2- Réaction de partage des picrates 150

4- II- C- ETUDES DES REACTIONS D'ECHANGE : ANALYSE PAR LES UME 153

4- II- C- 1- Introduction 153

4- II- C- 2- Echange I^- / ClO_4^- 153

4- II- C- 3- Echange I^- / NO_3^- 154

4- II- C- 4- Echange I^- / Pic^- 156

4- II- D- EXTRACTION DE HCL PAR LA TRIOCTYLAMINE 157

4- II- E- CONCLUSION 159

4- III- EXTRACTION PAR COMPLEXATION : LES EXTRACTANTS DES CATIONS METALLIQUES 160

4- III- A- INTRODUCTION 160

4- III- B- LE DIETHYLDITHIOPHOSPHATE 160

4- III- B- 1- Introduction 160

4- III- B- 2- Etude électrochimique à l'électrode de Pt du HDEDTP dans CH_2Cl_2 161

4- III- B- 3- Etude électrochimique du HDEDTP dans CH_2Cl_2 sur différents électrodes de mercure 164

4- III- B- 3-a- Electrode de mercure tombante 165

4- III- B- 3- b- Comportement électrochimique du HDEDTP dans CH_2Cl_2 à une électrode à goutte stationnaire de mercure 168

4- III- B- 3- c- Etude du comportement électrochimique de HDEDTP à une UME de mercure 171

1- Préparation de l'électrode: 171

2- Comportement électrochimique du HDEDTP 172

3- Comportement électrochimique du HDEDTP en milieu basique 175

4- III- B- 4- Extraction de Pb^{2+} par le HDEDTP 176

4- III- C- LES XANTHATES 179

4- III- C- 1- Introduction 179

4- V- C- 2- Les xanthates dans le dichlorométhane 180

CONCLUSION GENERALE 183

ANNEXE : PARTIE EXPERIMENTALE 187

BIBLIOGRAPHIE 190

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'électrochimie analytique est largement utilisée en solution aqueuse et non aqueuse pour analyser et prévoir les réactions chimiques et électrochimiques en milieu homogène ou non. Elle est en particulier mise en oeuvre pour la détermination des constantes thermodynamiques (pKa, pKc, pKs, Eo) qui sont les outils de l'analyste pour établir les prévisions.

Elle est également utilisée pour suivre un processus connu lors d'une opération industrielle et pour répondre à des problèmes d'analyse chimique.

L'apparition des ultramicroélectrodes (UME) a révolutionné à plusieurs titres l'électrochimie analytique. Du fait de leur très faible surface, les limites des méthodes électrochimiques classiques se trouvent sensiblement reculées. Il est par exemple possible d'appliquer les techniques ultramicroélectrochimiques à des milieux jusque là inexplorés car trop résistants comme les solutions aqueuses très diluées ou les solvants de basse constante diélectrique, utilisés en extraction liquide-liquide.

Le deuxième avantage important des UME est de pouvoir être utilisées dans de nombreux cas sans ajout délibéré d'électrolyte. Contrairement à l'électrochimie classique, l'ultramicroélectrochimie est donc une méthode qui peut rendre compte des phénomènes en solution sans que cette dernière soit perturbée par l'ajout d'électrolyte support. Elle est donc bien adaptée au suivi in situ des réactions.

Le fait de pouvoir opérer sans ajout délibéré d'électrolyte entraîne une modification importante du mode de transport des espèces électroactives. Alors que leur déplacement par migration est pratiquement négligeable en électrochimie analytique classique du fait de la présence de sel ionisé en forte concentration, il peut intervenir de manière très significative lorsque l'on utilise les UME. Ces phénomènes de migration ont été étudiés en détail par Amatore et Oldham essentiellement dans un but fondamental.

Les études entreprises au Laboratoire sur cette même thématique ont été orientées essentiellement sur l'utilisation de ces effets à des fins analytiques. C'est ainsi qu'il a été montré que l'on pouvait tirer un certain nombre d'informations sur la force d'un acide ou d'une base, sur la stabilité d'un complexe, sur la nature des systèmes mis en jeu en électrochimie, sur la charge du contre ion associé à l'espèce électroactive, en examinant les courbes voltampérométriques en absence puis en présence d'électrolyte. L'importance des effets d'exaltation des phénomènes de migration du fait de la présence d'espèces moléculaires électroactives a également été soulignée lors de la détermination ampérométrique des solutés.

Il nous a paru important de poursuivre dans la première partie de notre thèse, l'étude des effets de migration à des fins analytiques en considérant des systèmes

électrochimiques engageant plusieurs étapes et présentant des caractéristiques permettant d'analyser d'une part les effets de charge des espèces électroactives et de leur contre ions, et d'autre part l'influence du nombre d'électrons échangés. Les systèmes cuivre(II) / cuivre (I) / cuivre (0) en milieu eau-acétonitrile ont été selectionnés, leur comportement en électrochimie classique étant connu.

Notre premier objectif est de voir si l'hypothèse simplificatrice basée sur l'égalité des mobilités absolues des espèces ioniques rend mieux compte des phénomènes observés lors de l'addition d'électrolyte, lorsque l'on prend en compte la contribution apportée par les espèces chargées formées au cours de la réaction électrochimique au transport du courant. Ceci nous a conduit à analyser à différentes électrodes le système Cu^{2+}/Cu^{+}.

Le deuxième objectif est de voir si les raisonnements simples faits au niveau de la première transformation électrochimique pour expliquer les effets de migration, peuvent être appliqués à la transformation globale. Il s'agit de savoir par exemple si les résultats concernant la réduction directe de Cu^{2+} en Cu(0) dans l'acétonitrile (où l'espèce Cu^{+} est stable) obéit à la même règle que celle observée dans l'eau où se produit la réduction directe $Cu^{2+}/Cu(0)$. L'incidence sur l'évaluation par ampérométrie des concentrations en présence et en absence de sel dans le cas de systèmes engageant plusieurs étapes mérite parallèlement une attention particulière dans la mesure où elle peut être significative.

La deuxième partie de notre thèse porte sur l'analyse des réactions dans le dichlorométhane par ultramicroélectrochimie. Ce solvant est très utilisé en chimie analytique pour l'analyse des médicaments et des métaux lourds. Il est de plus le chef de file des solvants utilisés en extraction liquide-liquide mettant en jeu la formation de paires d'ions dans la phase organique. Il a fait l'objet d'études très détaillées de la part de Gustavii qui a analysé par spectrophotométrie les équilibres de partage de nombreux composés.

Notre objectif principal est de montrer les possibilités qu'offre l'ultramicroélectrochimie pour l'analyse des réactions de partage, à partir des voltampérogrammes tracés dans la phase organique, en prenant des exemples connus et analysés par spectrophotométrie.

Les premiers tests électrochimiques réalisés avec les UME dans le dichlorométhane ayant montré la possibilité d'opérer en absence d'électrolyte malgré la faible valeur de la constante diélectrique du milieu, la première question qui se pose est de savoir si les phénomènes de migration ont la même influence sur les courants limites qu'en milieu dissociant. En effet, contrairement à ce qui est observé dans les solvants dissociants, les solutés se trouvent principalement sous forme de molécules et de paires d'ions, les ions libres étant en première approximation en concentration négligeable. Il

est capital de savoir si les règles appliquées pour l'analyse des réactions en milieu dissociant sont transposables au dichlorométhane. Nous avons donc choisi d'y étudier le comportement ultramicroélectrochimique des iodures, qui ont déjà fait l'objet au Laboratoire d'une étude détaillée dans l'acétonitrile et dans le carbonate de propylène. De plus, l'iodure a été utilisé par Gustavii comme indicateur spectrophotométrique pour suivre l'extraction de sels d'ammonium quaternaire, calculer les coefficients de partage et évaluer les constantes de dissociation ionique des paires d'ions.

Nous examinerons donc pour commencer dans le solvant saturé d'eau les effets de migration et les modifications apportées sur les courants limites correspondant à l'oxydation des iodures puis à la réduction de l'iode, par l'addition d'un composé ionisé non électroactif tel que le perchlorate de tétrabutylammonium. On analysera ensuite les effets d'exaltation de la réponse des iodures par l'ajout en solution de ferrocène.

Notre étude se poursuivra par l'analyse ultramicroélectrochimique du comportement des picrates d'ammonium. Le picrate est très largement utilisé pour suivre les réactions de partage par spectrophotométrie et de nombreuses constantes thermodynamiques sont connues. Il s'agira de voir si il est électroactif et si son comportement confirme les résultats obtenus avec les iodures.

Une fois les résultats acquis, nous envisagerons les opérations d'extraction proprement dites des ammonium quaternaires et des amines par les iodures et les picrates. Les effets de masse, les réactions de compétition, les constantes de partage et l'évaluation des constantes de dissociation des paires d'ions dans la phase organique seront étudiés. On analysera en particulier les effets d'hétéroconjugaison par liaison hydrogène dans le cas de l'extraction des amines à longue chaîne.

La dernière partie de l'étude sera consacrée à l'extraction des métaux par complexation, l'extractant choisi étant l'acide diéthyldithiophosphorique. La chimie de ce composé est intéressante car il possède des propriétés complexantes, acides et réductrices. Il est électroactif dans les solvants moléculaires comme le DMSO ou l'acétonitrile.

Notre premier but est de montrer qu'il est possible d'analyser le comportement de l'extractant en utilisant une UME de platine et de suivre le partage d'un cation métallique, soit par l'évolution de la réponse de l'extractant, soit par l'apparition du signal du cation extrait. L'extraction de l'ion Pb^{2+} sera examinée.

Il nous paraît important également d'examiner la possibilité de suivre la réaction en utilisant une UME de mercure. Cette dernière électrode est peu utilisée dans ce but. Il semble intéressant d'exploiter les propriétés complexantes de l'extractant vis-à-vis des ions mercure pour suivre les extractions de cette manière. Au préalable, une analyse polarographique classique en présence d'un fort excès d'électrolyte indifférent

est réalisée pour préciser les réactions électrochimiques et le rôle du pH. On examinera ensuite l'extraction de l'ion mercurique.

L'ensemble des résultats devrait permettre de confirmer l'intérêt que présente l'exploitation des effets de migration pour l'analyse des équilibres et les précautions qu'il y a lieu de prendre pour la détermination ampérométrique des concentrations.

Ils devraient également souligner l'apport de l'ultramicroélectrochimie pour l'analyse des réactions de partage dans la phase organique dans des conditions non perturbatrices.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1

1. I- LES ULTRAMICROELECTRODES

1- I- A- INTRODUCTION

La voltampérométrie est une méthode largement utilisée en chimie analytique générale et en analyse chimique. Les courbes intensité-potentiel obtenues donnent un grand nombre d'informations sur les systèmes étudiés: le potentiel de demi-vague renseigne sur la nature de l'espèce électroactive, le courant limite de diffusion sur la concentration et le nombre d'électrons échangés.

Il est également possible par électrochimie de déterminer des constantes thermodynamiques telles que des constantes d'acidité (Ka), des produits de solubilité (Ks) ainsi que des constantes de complexation (Kc) et les potentiels normaux. L'analyse des voltampérogrammes permet de calculer les constantes de vitesse et d'étudier des mécanismes réactionnels **[1-6]**.

Comme toutes les méthodes, la voltampérométrie possède ses limites. Les analyses en milieux résistants sont difficiles voire impossibles. Une addition d'électrolyte support est nécessaire pour le tracé des voltampérogrammes. Elle risque d'être une source d'impureté, et peut modifier la cinétique des réactions et la nature des espèces mises en jeu. Avec les méthodes électrochimiques classiques, le courant capacitif peut devenir plus important que le courant faradique et entraîne donc des interprétations erronées.

Du fait de leur petite taille, les ultramicroélectrodes, que nous symboliserons par UME, permettent de résoudre les problèmes rencontrés en électrochimie classique **[7-11]**. Les recherches sur les UME sont devenues très actives à partir des années 70 pour montrer leur intérêt dans des domaines tels que l'électroanalyse et la bioélectrochimie.

Les premiers travaux ont été publiés vers 1975 par Fleishmann et son équipe **[12, 13]** sur les cinétiques de transfert électronique dans les conditions d'état stationnaire (système Hg_2^{2+}/Hg). Ces électrodes ont surtout été mises en oeuvre pour travailler dans de très faibles volumes, en particulier en biologie **[14-16]**.

Nous donnons le nom "ultramicroélectrode" aux électrodes dont le rayon ou la plus petite dimension est de l'ordre du micromètre (μm), alors que la littérature parle indistinctement de "micro" ou "ultramicro" électrodes. Les microélectrodes seront pour nous des électrodes dont le rayon est de l'ordre du millimètre.

Leur application s'est étendue maintenant à de nombreux domaines. Les UME sont utilisées non seulement en chimie analytique générale mais également pour l'analyse de traces et les calculs de constantes de stabilités [**17**]. Grâce aux progrès de l'électronique et de la technique de miniaturisation des électrodes, les UME peuvent être utilisées dans les secteurs suivants:

* des études cinétiques afin de déterminer les constantes de vitesse de réactions catalytiques homogènes. Dong montre, en prenant comme exemple le système $Fe(CN)_6^{4-}$-aminopyrine, que l'ordre de la réaction change avec la taille de l'électrode (deuxième ordre sur une microélectrode et "quasi-premier ordre" à une UME) [**18-20**].

* la mise en évidence de mécanismes réactionnels d'espèces de faible durée de vie, en particulier les radicaux libres, lors de l'étude de l'oxydation de composés aromatiques tels que l'anthracène, le diphenylanthracène [**21, 22**].

* l'utilisation des UME comme capteurs pour le contrôle de fluides, puisque les UME sont peu sensibles au phénomène de convection **[23].**

* la microscopie électrochimique, développée récemment pour les études de surfaces minérales, organiques ou biologiques [**24, 25**], méthode développée actuellement dans notre laboratoire.

Toutes ces applications sont possibles grâce aux caractéristiques originales des UME qui seront développées plus loin dans l'exposé, en particulier, le mode de diffusion à l'électrode.

1- I- B- VOLTAMMETRIE AUX ULTRAMICROELECTRODES

1- I- B- 1- Définitions

Il est important avant de parler du mode de diffusion aux UME et de leurs différentes caractéristiques, de rappeler quelques notions fréquemment utilisées.

A l'état stationnaire, la vitesse de transfert de masse, Vm, est indépendante du temps (V_m = cste). La vitesse de réaction électrochimique est égale à la vitesse du transfert de masse à la surface de l'électrode (vitesse d'apport de matière constante). La

concentration de l'espèce électroactive à l'électrode, $C_{élect.}$, dépend du potentiel imposé à l'électrode (Fig.1). La vitesse de transfert de masse la plus grande correspond à $C_{élect.} = 0$ [**26**]. Dans ce cas, les courbes i = f(E) possèdent un palier de diffusion et les tracés aller et retour se superposent.

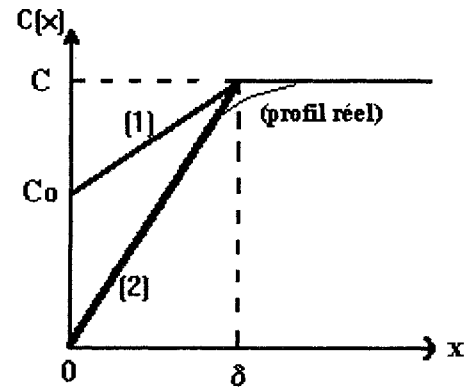


Fig.1 : Profil de concentration à l'état stationnaire:
C = conc.de l'espèce électroactive au sein de la solution, x = δ correspond à la couche de diffusion, x = 0 correspond à la surface de l'électrode,
$Co = C_{élect.}$ pour: (1) un potentiel tel que $C_{élect.} \approx C/2$,
(2) un potentiel sur le palier de diffusion ($i = i_{lim}$) tel que $C_{élect.} = 0$.

En régime transitoire (ou non stationnaire), la vitesse de transfert de masse dépend du temps. La vitesse de transfert de masse, V_m, n'est plus constante.

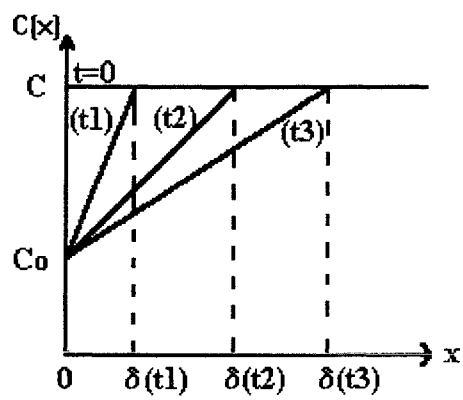


Fig.2 : Profil de concentration à l'état transitoire en fonction du temps.
x = 0 correspond à la surface de l'électrode, x = δ correspond à la couche de diffusion, C est la concentration en solution et $C_{élect.} = Co$ est la concentration à l'électrode.

La diffusion correspond au mouvement des espèces chargées ou neutres sous l'influence d'un gradient de concentration résultant de la transformation électrochimique à l'électrode. Ce phénomène est localisé dans une zone proche de l'électrode que l'on appelle couche de diffusion. Selon l'électrode, le type de diffusion n'est pas le même (Fig.3).

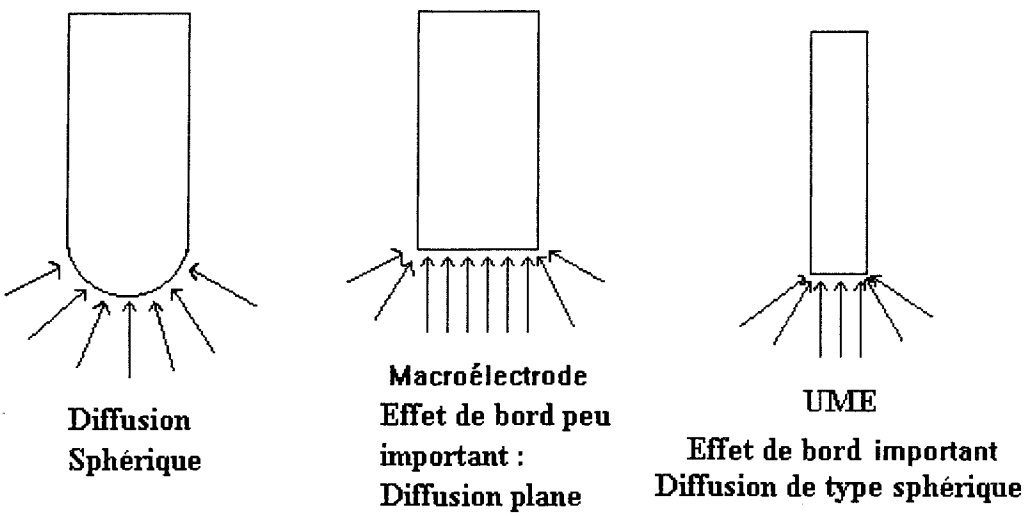


Fig.3 : Mode de diffusion sur différentes électrodes.

Pour une microélectrode plane, les effets de bord sont négligeables, et la diffusion est unidirectionnelle, perpendiculaire à l'électrode. Par contre, il n'y a pratiquement que des effets de bord pour une UME, d'où une diffusion de type sphérique.

La migration correspond au déplacement des espèces chargées, électroactives ou non, sous l'influence d'un gradient de potentiel. Elles participent ainsi au transport du courant. Les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode.

La convection correspond au mouvement des espèces dû à une agitation mécanique ou à l'existence d'un gradient de température ou de viscosité. Elle augmente l'apport de matière à l'électrode classique et rend ainsi le régime transitoire. La convection n'est plus nécessaire à une UME car l'apport de matière est déjà très important par diffusion pure.

Courant capacitif: lorsque la solution ne contient pas d'espèce électroactive, il existe, entre les deux limites d'électroactivité, un courant appelé courant résiduel dont une composante est faradique (résultant de la transformation électrochimique

d'impuretés par exemple) et l'autre est capacitive (liée à la charge de la double couche) [**27**]. Quand l'électrode est portée à un potentiel positif (respectivement négative), il apparaît des charges négatives (respectivement positives) à la surface et des ions de charges opposées (provenant de l'électrolyte support par exemple) se placent en vis-à-vis (Fig.4) [**28**]. C'est l'équivalent d'un condensateur. Les phénomènes de charge et de décharge de l'interface électrode/solution induit le passage d'un courant capacitif :

$$i_c = \left(\frac{\Delta E}{R}\right).\exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \qquad \text{(éq.1)}$$

où t est la durée d'impulsion de la différence de potentiel ΔE appliquée.

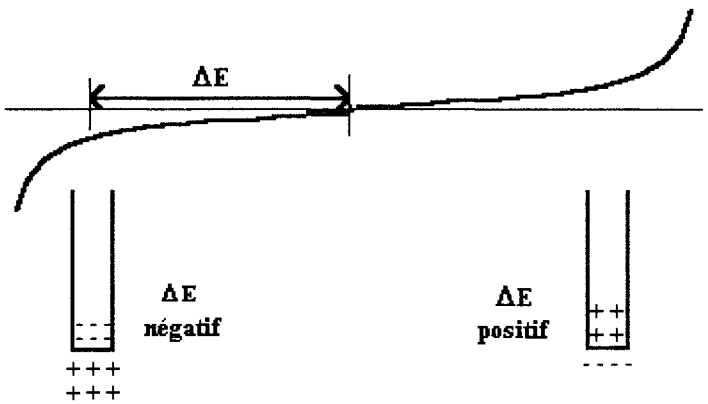


Fig.4 : Répartition des charges à l'interface électrode/solution suivant le potentiel imposé

Contrairement à ce que l'on observe en électrochimie classique, le temps de charge et de décharge du condensateur formé par l'interface UME/solution étant très court. Il est alors possible d'atteindre des vitesses de balayage très élevées (au moins 10^4 $V.s^{-1}$) [29].

1- I- B- 2- Transport de matière en présence d'électrolyte support et expression du courant aux macro et ultramicroélectrodes

On s'intéresse à l'oxydation de Red (à la concentration Co) selon la réaction:

$$Red - ne \rightleftharpoons Ox$$

On se place au potentiel E* où la concentration de Red à l'électrode est nulle (palier de diffusion).

En présence d'électrolyte, le mode de transport prédominant est la diffusion. Nous verrons dans les différents cas ci-dessous, l'influence de la convection sur les régimes de diffusion (influence plus importante à une électrode classique qu'à une UME).

1- I- B- 2- a- Microélectrodes

*** <u>Régime de diffusion plane stationnaire:</u>**

Ce régime est obtenu sur une microélectrode plane avec convection, c'est-à-dire avec agitation, ou rotation de l'électrode. La vitesse d'apport de matière est constante, indépendante du temps. Le type de courbe i = f(E) est représenté Fig.5.

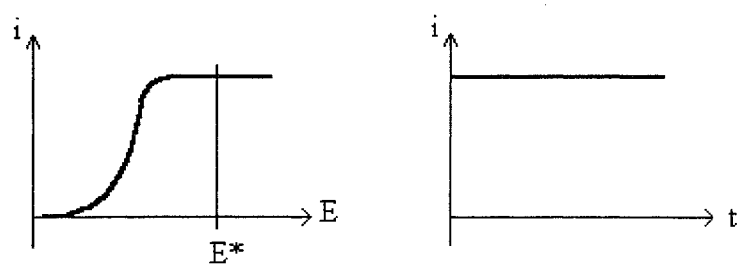


Fig.5 : Représentation des courbes théoriques pour un régime de diffusion plane stationnaire

En se plaçant au potentiel E*, le courant ne varie pas en fonction du temps (Fig.5) et suit la relation:

$$\boxed{i = \frac{nFSDC_o}{\delta}} \qquad \text{Equation de Levich (éq.2)}$$

$$\Leftrightarrow \qquad \boxed{i = 0,620nFSD^{2/3}\omega^{1/2}\gamma^{-1/6}C_o} \qquad \text{Equation de Levich (éq.3)}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F le faraday, S la surface de l'électrode, D et C_o le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive, δ l'épaisseur de la couche de diffusion, ω la vitesse de rotation de l'électrode et γ la viscosité cinématique [**30**]. Ces équations (éq.2, 3) sont valables pour une électrode à disque tournante lorsque c'est le transfert de masse qui limite le courant.

*** Régime de diffusion plane transitoire:**

Il s'agit également d'une microélectrode plane mais sans convection. La vitesse d'apport de matière n'est pas constante. L'allure des courbes i = f(E) est donnée Fig.6.

Le calcul du courant limite de diffusion implique la résolution de l'équation de diffusion (seconde loi de Fick) :

$$\frac{\partial C_o(x,C)t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \qquad \text{(éq.4)}$$

en considérant les conditions limites suivantes :

$C(x, t=0) = C_o$	la solution est homogène.
$C(x=0, t) = 0$	au niveau de l'électrode la concentration est nulle.
$\lim_{x\to\infty} C_o(x,t) = C_o$	quand $x \to \infty$ (conditions semi-infinies : pas de perturbation de la solution due à l'expérience).

La résolution de l'équation (éq.4) dans les conditions indiquées, permet d'obtenir l'équation de Cottrell (relation entre le courant limite de diffusion, le temps et la concentration de l'espèce):

$$\boxed{i_l(t) = \frac{nFSD^{1/2}C_o}{(\pi t)^{1/2}}} \qquad \text{(éq.5)}$$

où F le Faraday, S la surface, D et C_o le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive [**31**].

En se plaçant au potentiel fixe E* (Fig.6), le courant varie en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps et tend asymptotiquement vers zéro lorsque t tend vers l'infini (éq.5).

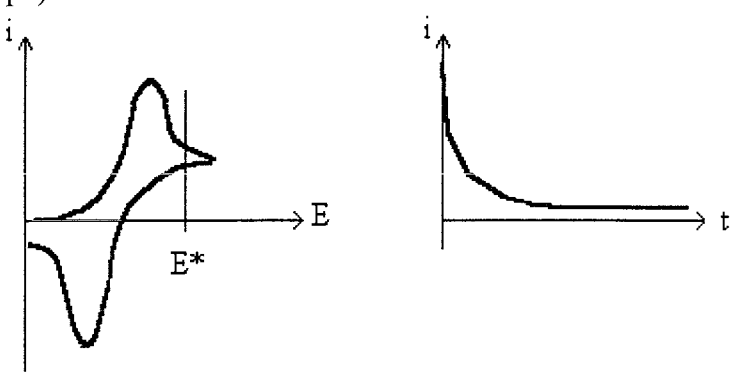


Fig.6 : Représentation des courbes théoriques i = f(E) et i = f(t) à E*, pour un régime de diffusion plane transitoire

*** <u>Diffusion sphérique, en absence de convection</u>:**

C'est le cas d'une électrode à goutte pendante (stationnaire) de mercure. Le champ de diffusion sphérique est symétrique dans toutes les directions.

La résolution de la seconde loi de Fick, exprimée en coordonnées sphériques, donne le courant de diffusion résultant:

$$i(t) = nFSDC_o\left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r}\right] \qquad \text{(éq.6)}$$

où n est le nombre d'électrons par mole de composé réduit ou oxydé, F le Faraday, D et C_o le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive, r et S le rayon et la surface de l'électrode (pour une sphère : $S = 4\pi r^2$ et pour un hémisphère : $S = 2\pi r^2$).

Les courbes i = f(E) et i = f(t) sont représentées Fig.7.

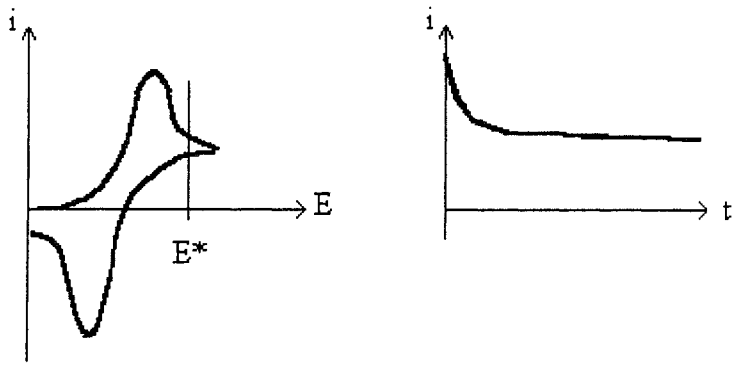


Fig.7 : Représentation des courbes théoriques i = f(E) et i = f(t) à E*
pour un régime de diffusion sphérique

Le courant de diffusion dans le cas d'une sphère est donc égal au courant de diffusion pour une électrode plane plus un terme constant dû à la diffusion radiale.

Selon le temps de l'expérience, le régime est stationnaire ou transitoire. Pour des temps cours, $t \langle\langle \frac{r^2}{\pi D}$, le premier terme entre [ ] de l'expression (éq.6) prédomine. Le courant dépend alors du temps, le régime est donc transitoire. Il est équivalent à celui d'une électrode plane en régime transitoire. Pour des temps d'expérience longs, $t \rangle\rangle \frac{r^2}{\pi D}$, c'est le deuxième terme entre [ ] qui l'emporte, d'autant plus rapidement que r est petit.

Le courant de diffusion tend vers une limite non nulle indépendante du temps et le régime devient alors stationnaire.

1- I- B- 2- b- Ultramicroélectrodes

Comme le montre la Fig.8, les effets de bord à une UME sont très importants. En effet, le flux de matière à l'électrode n'est pas uniforme à la surface car l'électrolyse qui a lieu sur le pourtour de l'électrode diminue le flux de matière sur la partie centrale du disque. La diffusion radiale ne peut plus être négligée. Plus la taille de l'UME est petite, et plus les effets de bord sont importants [**32**].
C'est donc la diffusion sphérique qui rend compte des phénomènes de diffusion (éq.6).

Le régime est transitoire pour des temps très courts ($t \langle\langle \frac{r^2}{\pi D}$). Etant donné que l'UME a un rayon très faible, l'état stationnaire, obtenu pour $t \rangle\rangle \frac{r^2}{\pi D}$, est atteint beaucoup plus rapidement qu'à une électrode sphérique (Fig.8).

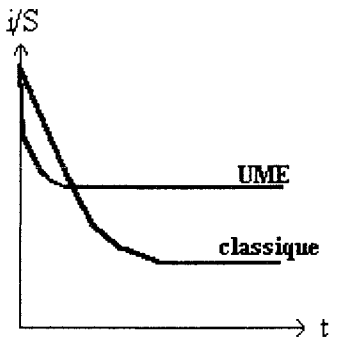


Fig.8 : Représentation des courbes i/S = j = f(t) théoriques pour un régime de diffusion sphérique à une UME et une électrode classique

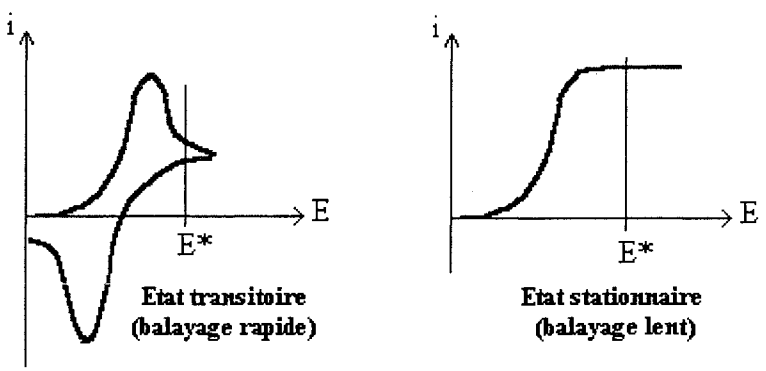


Fig.9 : Représentation des courbes théoriques i = f(E) pour un régime de diffusion sphérique à une UME

Saito [**33**] est le premier à avoir donné une relation du courant limite à l'état stationnaire pour une UME à disque:

* Pour des temps longs d'électrolyse (faible vitesse de balayage) il s'établit rapidement un état stationnaire :

$$i_{lim} = 4nFDC_or$$

* Pour des temps courts (vitesse de balayage supérieures à 200 $V.s^{-1}$), on retrouve l'allure des courbes de la voltammétrie cyclique à une microélectrode classique. L'interprétation des courbes est identique.

Un changement de vitesse de balayage à une UME permet donc d'être en régime stationnaire ou transitoire [**34**].

Dans tout ce qui suivra, nous nous placerons en régime stationnaire.

1- I- C- AVANTAGES DES ULTRAMICROELECTRODES

1- I- C- 1- Introduction

La petite taille des UME (1-50 µm) apporte de nombreux avantages. Les UME permettent d'appliquer les techniques voltampérométriques en absence ou en présence de faible quantité d'électrolyte support. La présence de ce sel peut être une limitation de la méthode: il peut réduire le domaine d'électroactivité, soit par lui même, soit lorsque l'on travaille en milieu non aqueux anhydre, par les traces d'eau résiduelle qu'il est susceptible de contenir Il peut également perturber le milieu s'il contient des impuretés et modifier les équilibres et la cinétique des réactions électrochimiques. Il est donc intéressant de pouvoir opérer sans électrolyte.

L'ultramicroélectrochimie permet donc de caractériser une solution sans perturbation, au même titre que d'autres techniques comme par exemple les techniques spectrophotométriques.

Une particularité importante des UME est de pouvoir être traversées par une forte densité de courant (j). Le rapport des densités de courant entre une UME et une électrode tournante à disque est donné par [**35**]:

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

j représente la densité de courant ($A.cm^{-2}$), D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\approx 10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ dans l'eau), γ la viscosité cinématique (10^{-2} $cm^2.s^{-1}$ pour l'eau). Si la vitesse de rotation de l'électrode, ω, est de 600 rpm (≈ 63 s^{-1}) et si l'UME a

un rayon (r) de 10 µm, la densité de courant à l'UME est 2,5 fois plus grande. Le rapport est de 25 lorsque r est égal à 1 µm.

Par ailleurs, la vitesse de transport de masse m_o à l'UME est plus importante qu'à une électrode classique:

* pour une UME de 10 µm de rayon dans l'eau ($D \approx 10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$):

$$m_o = D/r = 10^{-5} / 10.10^{-4} = 10^{-2}\ cm.s^{-1}$$

* pour une électrode tournante dont la vitesse de rotation est 600 rpm (soit $\omega \approx 63$ $rad.s^{-1}$) dans l'eau ($D \approx 10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ et la viscosité est $\gamma = 10^{-2}$ $cm^2.s^{-1}$):

$$m_o = 0,620 D^{2/3} \omega^{1/2} \gamma^{-1/6} = 5.10^{-3}\ cm.s^{-1}$$

La vitesse d'apport de matière est donc 10 fois plus grande à une UME. Elle peut encore être augmentée en diminuant le rayon de l'UME.

De ces deux caractéristiques résultent différents avantages qui seront examinés en détail:

* Le courant limite étant proportionnel au rayon de l'électrode, les courants mesurés au cours d'une électrolyse sont très faibles (de l'ordre du nanoampère). Il en résulte des chutes ohmiques iR très faibles (R étant la résistance de la cellule).

* La capacité de double couche étant proportionnelle à la surface de l'électrode, elle est donc plus petite dans le cas des UME. Le courant capacitif diminue très vite avec le temps. Des tracés voltampérométriques peuvent être réalisés avec des vitesses de balayage en potentiel élevées (10^4 $V.s^{-1}$).

* Les densités de courant sont plus élevées à une UME que celles obtenues à une électrode classique. Il y a donc une transformation de matière plus importante par unité de surface, ce qui entraîne un meilleur rapport courant faradique/courant capacitif.

1- I- C- 2- Réduction de la chute ohmique

En électrochimie classique la résistance R (Ω) de la cellule électrochimique déforme sérieusement les voltampérogrammes. Cela s'explique par la création d'un potentiel iR, appelé chute ohmique qui s'oppose au potentiel imposé : $E_{mes.} = E_{imp.} - iR$ [**36**]. Il est dû au courant $i = (i_F + i_c)$ qui possède une composante faradique et une composante capacitive.

Pour les études voltampérométriques classiques, R dépend de la longueur (l) de la colonne de liquide entre l'électrode de travail et l'électrode de référence:

$$R = \rho.l/S$$

où R est en ohm, l est la distance séparant les électrodes (cm), ρ la résistivité de la solution en Ω.cm, S la surface de l'électrode classique (cm^2).

Il est possible, avec ce type d'électrode, de tracer des courbes voltampérométriques dans des solvants résistants de basse constante diélectrique ($\varepsilon > 6, 0$), à condition d'une part, d'opérer en présence de fortes concentrations en électrolyte (≈ 1 M) et d'autre part, d'utiliser des potentiostats ayant une tension maximale de sortie élevée. Mais ces conditions ne sont pas toujours suffisantes.

La réduction de la chute ohmique est l'un des avantages le plus important des UME, car cela permet d'analyser par électrochimie des milieux très résistants.

Comme nous le verrons plus loin, l'UME permet, dans certains cas, d'analyser des milieux de faibles ε sans ajout délibéré d'électrolyte.

A la différence d'une électrode classique, la résistance de la cellule électrochimique à une UME ne dépend pas théoriquement de la longueur de la colonne de liquide entre les électrodes, mais ne dépend que du rayon de l'UME [**34**]:

$$R = \rho/4r$$

D'après ce qui précède, à l'état stationnaire (i est proportionnel à r), la diminution de la taille de l'électrode ne devrait pas améliorer les résultats en milieu résistant puisque iR est indépendant du rayon et de la géométrie de l'électrode. Dans ces conditions $iR = nFDC\rho$. Il a été montré expérimentalement que les chutes ohmiques sont toujours moins importantes que celles prévues par la théorie parce qu'il y a toujours une petite quantité d'impureté ionique qui contribue à la conductivité de la solution.

Par exemple, l'oxydation du ferrocène dans l'acétonitrile à une UME ne montre pas de perturbation alors que sur une électrode de taille conventionnelle ($\varnothing \approx 2$ mm), le voltampérogramme est très déformé. En effet, l'oxydation d'espèces neutres ou cationiques et la réduction d'espèces anioniques ou neutres génèrent une augmentation de la force ionique de la solution au niveau de l'électrode. Ceci vient du fait que des ions sont créés ou que des ions peu chargés sont remplacés par d'autres plus chargés. Il faut donc que des contre-ions s'approchent de l'interface ou que les ions générés électrochimiquement s'en éloignent. Cette redistribution d'ions est plus importante à une UME et la résistance au niveau de l'électrode diminue [**37**]. Au contraire, la réduction de cations ou de l'oxydation d'anions devrait conduire à une augmentation de la résistance, correspondant à la diminution de charge au voisinage de l'électrode. Cependant, cet effet n'est pas aussi important que la diminution de résistance observée dans le cas de la

transformation électrochimique d'une espèce neutre, car des contre-ions doivent obligatoirement être présents initialement à une concentration au moins égale à celle des ions électroactifs.

Les courants mesurés à une UME étant très faibles (nA, pA), les chutes ohmiques en seront plus faibles. Il est alors possible d'utiliser un montage à deux électrodes **[38]**.

En régime stationnaire (balayage lent), i_c est très petit, R et i_F est proportionnel à r. La compensation de iR est donc améliorée en diminuant r.

En régime transitoire (balayage rapide) i_F et i_c sont proportionnels à la surface, la chute ohmique peut donc être réduite en diminuant la surface de l'électrode (diminution de iR également due à la diminution de R qui dépend du rayon). La composante capacitive est plus élevée qu'en régime stationnaire (balayage lent) mais elle reste cependant plus faible par rapport à une électrode classique.

Cette baisse de chute ohmique permet d'atteindre des milieux résistants, de très faible constante diélectrique, qui étaient jusque là inaccessibles à l'électrochimie classique, tel que l'heptane (ε = 1, 9) et le toluène (ε = 2, 4) en présence d'électrolyte **[39, 40]** et le benzène **[41]**. Dans ces solvants, l'effet de chute ohmique est toujours présent mais les distorsions s'atténuent en utilisant des UME dont les rayons sont inférieurs au micron.

1- I- C- 3- Diminution du courant capacitif

En absence d'espèce électroactive, la cellule électrochimique est comparable à un circuit RC en série, R étant la résistance de la solution et C la capacité de double couche **[42]**. Si une différence de potentiel ΔE est appliquée à la cellule (au circuit RC) un courant de charge (ou capacitif), i_c est créé. Il est exprimé par :

$$i_c = \left(\frac{\Delta E}{R}\right).\exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \qquad \text{(éq.7)}$$

Si maintenant une espèce électroactive est mise en solution, un courant faradique i_F apparaît et le courant total est la somme du courant capacitif et du courant faradique. Lorsque la concentration en espèce électroactive est faible ou lorsque le temps d'analyse est court, le courant capacitif peut devenir supérieur au courant

faradique ce qui entraîne des erreurs d'interprétation. Il faut donc trouver un moyen d'optimiser le rapport i_F/i_c.

Du fait de la proportionnalité de C avec la surface de l'électrode et de R avec l'inverse du rayon, RC est plus faible à une UME qu'à une électrode classique. Par conséquent i_c s'en trouve réduit.
A l'état stationnaire, i_F est directement proportionnel au rayon et i_c est très faible. L'utilisation d'une UME permet donc d'améliorer nettement le rapport i_F/i_c.

Habituellement on utilise la voltampérométrie impulsionnelle pour détecter des traces en régime transitoire. Dans ce cas, les courants faradique et capacitif sont plus importants. Tout se passe à l'électrode comme si les concentrations étaient plus élevées. Cette méthode sera encore plus performante avec des UME car le courant capacitif diminue très rapidement. Les limites de détection en seront améliorées (2.10^{-7} M en ferrocène dans l'acétonitrile) [**43**].

1- I- C- 4- Voltammétrie à des vitesses de balayage de potentiel élevées

Pour des microélectrodes, l'échelle de temps est de l'ordre de la milliseconde, voire de la seconde. Les faibles valeurs de capacité et de résistance des UME permettent à l'électrode de travail de prendre le potentiel imposé très rapidement. On peut donc faire des balayages rapides en potentiel. En effet, l'échelle de temps peut diminuer jusqu'à la microseconde et même la nanoseconde pour un disque de 30 µm [**34**, **44**]. Des vitesses de balayage comprises entre 10^3 et 10^5 $V.s^{-1}$ peuvent être utilisées sans perturbation due aux chutes ohmiques.

Une des applications importantes de ce type de voltampérométrie est l'analyse de composés de durée de vie inférieure à la milliseconde tels que les radicaux [**21, 22**].

La faible dimension de la couche de diffusion $\delta = (Dt)^{1/2}$ à l'état stationnaire (t étant la durée d'un échelon de potentiel), constitue un autre avantage des UME. Howell [**34**] a déterminé les limites, dues à la vitesse de balayage, de l'état stationnaire et du régime de diffusion pour une UME de 7 µm de rayon. La votampérométrie à des vitesses de balayage inférieures à 50 $mV.s^{-1}$ est régie par un régime de diffusion stationnaire. Pour des vitesses supérieures à 200 $V.s^{-1}$ la couche de diffusion n'est que de quelques microns et la diffusion linéaire domine. Pour des vitesses comprises entre ces deux valeurs, le régime de diffusion est intermédiaire entre stationnaire et transitoire. En présence comme en absence d'électrolyte support, nous nous sommes

limités à des vitesses de 50 $mV.s^{-1}$, afin de rester à l'état stationnaire, pour une UME de Pt de 10,7 µm de rayon.

Comme $r < \delta$, (où r est le rayon de l'électrode), les phénomènes de convection sont plus faibles à une UME car le flux de matière résultant de la diffusion est important.

1- I- C- 5- Conclusion

Puisque l'état stationnaire s'établit rapidement, le tracé des courbes voltampérométriques peut être réalisé en des temps relativement courts.

L'apport important de matière à une UME (vitesse de transfert de masse élevée) permet d'avoir un gain de sensibilité au niveau des mesures multiplié au moins par 10 dans le cas de notre électrode ($r = 10$ µm).

Les vitesses de balayage très importantes qui peuvent être atteintes permettent la mise en évidence de composés de faible durée de vie.

Les très faibles chutes ohmiques sont à la base de nombreux avantages:

* il est possible d'étendre l'électrochimie à des milieux de faible permittivité diélectrique

* les mesures peuvent être réalisées sans ajout délibéré d'électrolyte support. Dans ces conditions, les effets de migration doivent être connus et quantifiés pour une bonne interprétation des voltampérogrammes.

* un potentiostat de puissance n'est pas nécessaire pour le tracé des courbes voltampérométriques.

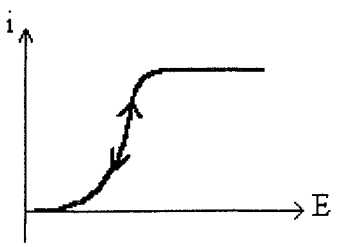
La partie qui suit démontre qu'à l'état stationnaire et en présence d'électrolyte support, les équations des voltampérogrammes $i = f(E)$ sont peu différentes de celles obtenues à une électrodes classique. Il sera donc possible d'en déduire les différentes caractéristiques des systèmes analysés (potentiels normaux, constantes d'équilibre, grandeurs cinétiques, concentrations des espèces mises en jeu, etc...).

1- I- D- EQUATION DES COURBES i = f(E) AUX UME

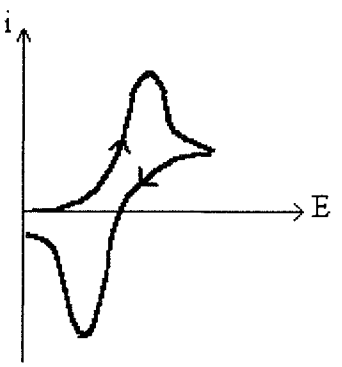
Connaissant les différents modes de diffusion aux UME, on s'intéresse maintenant aux équations des courbes intensité-potentiel.

Pour une concentration donnée en espèce électroactive, il existe une relation entre le courant i, le potentiel pris par l'électrode et le temps, soit f(i,E,t) = 0. Dans certaines conditions, la relation se simplifie pour donner une relation unique entre i et E, indépendante du temps : on parle alors d'état stationnaire.

Pour des vitesses de balayage suffisamment lentes ($v < 50mV^{-1}$ lorsque $r = 7\mu m$), le régime de diffusion stationnaire est atteint très rapidement, et un palier de diffusion($i = i_{lim}$) est visible. L'allure des courbes est la même qu'à une électrode classique. Les tracés aller et retour se superposent.



faible vitesse de balayage



vitesse de balayage élevée

Par contre, pour des vitesses plus élevées ($v > 200mV.s^{-1}$ lorsque $r = 7\mu m$), les courbes sont similaires à celles obtenues en voltammétrie classique (obtention de pics et non plus de paliers).

Si l'on considère un système rapide : Ox + ne $\rightleftharpoons$ Red et si l'oxydant est seul en solution, l'équation de la courbe i-E pour une UME hémisphérique ou à disque, en présence ou non d'électrolyte, est donnée par l'expression [**45**]:

$$E = E_0 + 2,3\frac{RT}{nF}\log(\frac{D_{red}}{D_{ox}}) + 2,3\frac{RT}{nF}\log(\frac{i_{lim} - i}{-i}) \qquad \text{(éq.8)}$$

avec $E_{1/2} = E_0 + 2,3\frac{RT}{nF}\log(\frac{D_{red}}{D_{ox}})$, le potentiel de demi vague.

Pour cette même réaction, la rapidité du système peut être vérifiée soit par la valeur de la pente de la droite : $E = f\left[\log(\frac{i_{lim} - i}{-i})\right]$, qui vaut 2,3RT/nF = 59,1/n à 25°c pour un système rapide, soit par la valeur de la différence de potentiel ($E_{3/4}$-$E_{1/4}$), correspondant au courant $i = 3/4.i_d$ et $i = 3/4.i_d$.

Pour un système rapide, (système réversible), le critère de Tomes vaut :

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

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

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

Si la réaction est lente, (système irréversible), le coefficient de transfert, α, apparaît au dénominateur : $E_{3/4}$-$E_{1/4}$ = 60, 2/αn mV à une UME à disque et 56, 4/αn pour une UME sphérique [**45**]. La différence entre ces deux valeurs est due à la non-homogénéisation de la densité de courant au centre et au bord de l'UME à disque [**46**].

1- I- E- CONCLUSION

Les voltampérogrammes à une UME sont peu différents de ceux obtenus avec des électrodes de taille conventionnelle. Les potentiels normaux, les constantes cinétiques et thermodynamiques et les concentrations des espèces mises en jeu peuvent donc, en principe, en être déduits, comme pour une électrode classique. Du fait de leurs caractéristiques, les UME présentent des avantages supplémentaires:

* Diminution de la chute ohmique et du courant de charge, permettant l'analyse de milieux résistants avec et sans ajout délibéré d'électrolyte support et des balayages en potentiel très rapides

* Analyse de très faible volume.

1- II- EFFETS DE MIGRATION

Nous avons vu que l'ajout délibéré d'électrolyte en solution n'est pas nécessaire pour caractériser une solution par sa courbe i = f(E) à condition que le milieu ne soit pas trop résistant.

Il en résulte que dans certains cas, les phénomènes de transport par migration peuvent intervenir de manière significative et perturber l'analyse des systèmes et la mesure ampérométrique des concentrations. Il est donc important de connaître leur influence sur les courbes voltampérométriques.

De nombreux milieux résistants sont souvent caractérisés par des valeurs de permittivité diélectrique faibles. C'est le cas en particulier de notre solvant, le

dichlorométhane (ε = 9,08). Dans ces milieux, les solutés se trouvent majoritairement sous forme de molécules ou de paires d'ions, la concentration en ions libres restant faible. Pour faciliter la présentation, nous parlerons en premier lieu des phénomènes de migration dans des solvants dissociants, comme l'eau ou l'acétonitrile, où les paires d'ions sont en concentration négligeable; nous aborderons ensuite le cas des milieux peu dissociants.

1- II- A- EFFET DE MIGRATION EN MILIEU DISSOCIANT

1- II- A- 1- Courant de diffusion et de migration

1- II- A- 1- a- Introduction

Généralement, les techniques d'analyse électrochimiques classiques sont utilisées le plus souvent, après addition d'une forte concentration en électrolyte support, de façon à réduire au maximum les chutes ohmiques et l'apport de matière par migration. Le transport de matière se fait alors uniquement par diffusion [**4**].

L'apparition des UME permet maintenant de tracer des courbes voltampérométriques sans addition délibérée d'électrolyte support. L'apport de matière à l'électrode se fait par diffusion (dû à un gradient de concentration) et par migration (dû à un gradient de potentiel). Ces phénomènes de migration deviennent essentiels pour la compréhension et la détermination des réactions électrochimiques. Ils donnent des renseignements complémentaires sur la charge de l'espèce électroactive ainsi que sur celle de son contre-ion.

Les impuretés ioniques contenues dans le solvant peuvent également contribuer au transport du courant. Toutefois, si la concentration de l'espèce électroactive est très faible, proportionnellement, la concentration d'impureté ne peut plus être négligée. Ceci pourra, dans certains cas, expliquer des phénomènes expérimentaux qui ne correspondent pas à la théorie.

Si le déplacement des charges par migration s'oppose à celui de ces mêmes charges par diffusion, le courant limite en absence d'électrolyte sera plus petit qu'en présence d'électrolyte : on parle de migration défavorable. Par contre, si les directions sont les mêmes, les courants de migration et de diffusion s'additionnent et le courant limite résultant est plus grand sans électrolyte : on parle cette fois de migration favorable.

On a alors : $$i = i_d \pm i_m \qquad \text{(éq.9)}$$

Dans cette expression, le signe "-" correspond à l'oxydation d'un cation ou à la réduction d'un anion et le signe "+" correspond à la réduction d'un cation ou à l'oxydation d'un anion. Une espèce neutre ne participe pas à la migration. Il n'y a donc pas de modification entre son courant limite en absence et en présence d'électrolyte.

On exploite les phénomènes de migration en étudiant le rapport i/i_d, i et i_d étant respectivement le courant limite en absence et en présence d'électrolyte.

1- II- A- 1- b- Courant de migration

Comme on l'a déjà précisé, le courant au sein de la solution est transporté par les ions en mouvement. La fraction de courant total transportée par la migration de l'ion j est égal au nombre de transport t_j donné par l'expression :

$$t_j = \frac{|z_j| u_j c_j}{\sum_k |z_k| u_k c_k} = \frac{|z_j| \lambda_j c_j}{\sum_k |z_k| \lambda_k c_k} \qquad \text{(éq.10)}$$

où $|z_j|$ est la charge en valeur absolue de l'ion j, u_j est la mobilité ionique de j, c_j sa concentration et λ_j sa conductivité équivalente.
Cette expression de t_j n'est valable qu'au sein de la solution et non pas dans la couche de diffusion. En effet, t_j ne prend pas en compte la migration de l'espèce produite à l'électrode.

Pour un ion j électroactif en solution, le courant de migration, i_m, en absence totale d'électrolyte est égal à :

$$i_m = i \frac{n}{z_j} t_j \qquad \text{(éq.11)}$$

i étant le courant total, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique, z_j la charge de l'ion électroactif j, t_j son nombre de transport.

Lorsque la solution contient cette fois un grand excès d'électrolyte indifférent, la majeure partie du courant est alors transportée par ces ions et la contribution de la migration au transfert de masse diminue sensiblement.

1-II- A- 1- c- Courant de diffusion

En présence d'un excès d'électrolyte support, l'espèce électroactive diffuse seule jusqu'à l'électrode. Il est alors possible de calculer le coefficient de diffusion de l'ion j (Dj ou D_{ion}) à partir de sa conductivité équivalente limite λ_j^0 [**47**]:

$$D_j = \frac{RT\lambda_j^0}{|z_j|F^2} = D_{ion} \qquad \text{(éq.12)}$$

Par contre, en absence d'électrolyte indifférent, l'espèce électroactive ionique j n'est plus libre de diffuser indépendamment de son contre-ion. Elle a alors un coefficient de diffusion qui est intermédiaire entre D_j et le coefficient de diffusion du contre-ion. Ce coefficient est appelé D_{sel}, il est défini par la relation suivante:

$$\boxed{D_{sel} = \frac{RT}{F^2}\left(\frac{\lambda_+^o\lambda_-^o}{\lambda_+^o + \lambda_-^o}\right)\left(\frac{1}{z_+} + \frac{1}{|z_-|}\right)} \qquad \text{(éq.13)}$$

λ^o_+ et λ^o_- sont respectivement les conductivités équivalentes limites du cation et de l'anion.

Pour une UME à disque, le courant limite de diffusion à l'état stationnaire est exprimé de la façon suivante:

$$\boxed{i_d = 4nFrDc_j} \qquad \text{(éq.14)}$$

avec $D = D_{sel}$ en absence d'électrolyte support et $D = D_{ion}$ en présence.

Il est important de remarquer que l'expression de i_d pour une électrode à goutte de mercure est de la même forme mais avec un exposant 1/2 pour le coefficient de diffusion [**48**]:

$$\boxed{i_d = 708nD^{1/2}c_jm^{2/3}t^{1/6}} \qquad \text{courant maximum} \qquad \text{(éq.15)}$$

$$\boxed{i_d = 605nD^{1/2}c_jm^{2/3}t^{1/6}} \qquad \text{courant moyen} \qquad \text{(éq.16)}$$

où m ($mg.s^{-1}$) représente la vitesse d'écoulement du mercure par seconde, t (s) le temps de goutte. Le terme $708c_jm^{2/3}t^{1/6}$ étant pratiquement indépendant de la présence

d'électrolyte [**49**] dans la gamme de concentration utilisée en électroanalyse ($\approx 10^{-3}$ M), on a $D = D_{sel}$ en absence d'électrolyte ($i_d = KnD_{sel}^{1/2}$) et $D = D_{ion}$ en présence ($i_d = KnD_{ion}^{1/2}$).

1- II- A- 2- Effet d'électrolyte : expression de i/i_d

1- II- A- 2- a- Formule basée sur la variation des coefficients de diffusion avec la présence d'électrolyte

Nous rappelons dans un premier temps les travaux de Lingane et Kolthoff [**47**]. Ils définissent le rapport i/i_d en tenant compte de D_{sel} et D_{ion} pour une électrode à goutte de mercure:

$$\boxed{\frac{i}{i_d} = \left(\frac{D_{sel}}{D_{ion}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{1 \pm t_j}\right)} \qquad \text{(éq.17)}$$

Cette relation peut également s'écrire pour une UME à disque en régime stationnaire:

$$\boxed{\frac{i}{i_d} = \left(\frac{D_{sel}}{D_{ion}}\right) \cdot \left(\frac{1}{1 \pm t_j}\right)} \qquad \text{(éq.18)}$$

Dans ces relations, Lingane et Kolthoff ont défini le courant de migration comme étant le produit entre le courant limite total (i) et le nombre de transport (t_j), sans tenir compte du rapport (n/z_j) :

$$i_m = i.t_j \qquad \text{(éq.18 ')}$$

M. Perdicakis et C. Piatnicki [**50**] ont établi une nouvelle relation qui corrige l'expression de Kolthoff (éq.18) d'un facteur n/z_j provenant de l'expression du courant de migration (éq.18 '). Etant donné que pour une électrode à goutte de mercure, pour une électrode tournante à disque et pour une UME, le courant limite de diffusion en absence d'électrolyte, comme en présence d'électrolyte, ne varie que par la puissance affectée au coefficient de diffusion, le rapport i/i_d peut alors se généraliser pour différents types d'électrodes [**35**]:

$$\frac{i}{i_d} = \left(\frac{D_{sel}}{D_j}\right)^v \cdot \frac{1}{\left(1 \pm \frac{n}{z_j} t_j\right)} \qquad \text{(éq.19)}$$

avec v = 1/2 pour une électrode à goutte de mercure, v = 2/3 pour une électrode tournante à disque et v = 1 pour une UME à disque.

De manière à mieux préciser l'influence de chaque paramètre, C. Piatnicki a exprimé l'équation (éq.19) en fonction des conductivités équivalentes et de la charge du cation et de l'anion en remplaçant D_{sel}, D_j et t_j respectivement par les équations (éq.13, 12 et 10). Il en résulte:

*** Pour un cation:**

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{\lambda_+^o}{\lambda_-^o} + 1\right]^{1-v} \left[\frac{z_+}{|z_-|} + 1\right]^v \left[\frac{\lambda_+^o}{\lambda_-^o}\left(1 \pm \frac{n}{z_+}\right) + 1\right]^{-1} \qquad \text{(éq.20)}$$

"+" = oxydation, "-" = réduction

*** Pour un anion :**

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{\lambda_-^o}{\lambda_+^o} + 1\right]^{1-v} \left[\frac{|z_-|}{z_+} + 1\right]^v \left[\frac{\lambda_-^o}{\lambda_+^o}\left(1 \pm \frac{n}{|z_-|}\right) + 1\right]^{-1} \qquad \text{(éq.21)}$$

"+" = réduction, "-" = oxydation

Pour une UME à disque (v = 1) ces expressions se simplifient:

Cation :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{z_+}{|z_-|} + 1\right]\left[\frac{\lambda_+^o}{\lambda_-^o}\left(1 \pm \frac{n}{z_+}\right) + 1\right]^{-1} \qquad \text{(éq.22)}$$

où le signe "+" correspond à l'oxydation d'un cation et le signe "-" à sa réduction.

Anion :

$$\frac{i}{i_d} = \left[\frac{|z_-|}{z_+} + 1\right]\left[\frac{\lambda_-^o}{\lambda_+^o}\left(1 \pm \frac{n}{|z_-|}\right) + 1\right]^{-1} \qquad \text{(éq.23)}$$

où le signe "-" correspond à l'oxydation d'un anion et le signe "+" à sa réduction.

Il est possible dans l'eau de vérifier la validité de ces relations dans la mesure où l'on dispose des valeurs des conductivités limites équivalentes.
Elles permettent donc la comparaison d'un même système avec les trois électrodes, en tenant compte de la variation des coefficients de diffusion avec l'absence ou la présence d'électrolyte indifférent. Elles montrent que les UME donnent les mêmes informations que les électrodes classiques.

1- II- A- 2- b- Formule proposée par Amatore

Amatore [**51**] s'est proposé de quantifier les effets de migration pour les réactions électrochimiques du type : $A^z + ne \rightleftharpoons B^{(z-n)}$. Son modèle est le plus proche de l'expérience. Il prend en compte la diminution de la migration dans la couche de diffusion et la migration du produit formé à l'électrode en considérant égaux les coefficients de diffusion des espèces qui arrivent et qui partent de l'électrode. Il aboutit à la relation i/i_d suivante:

Si $n \neq z$, avec la charge du contre-ion égale à 1:

$$\frac{i}{i_d} = 1 \pm z\left[1 + \left(1 + |z|\right).\left(1 - \frac{z}{n}\right).\ln\left(1 - \frac{1}{\left(1 + |z|\right).\left(1 - \frac{z}{n}\right)}\right)\right] \qquad \text{(éq.24)}$$

avec (-) si $n > z$ et avec (+) si $n < z$.

Si $n = z$, avec la charge du contre-ion égale à 1:

$$\frac{i}{i_d} = 1 + |n| \qquad \text{(éq.25)}$$

L'hypothèse de ces relations étant basée sur l'égalité des coefficients de diffusion des espèces A et B, cette théorie ne peut être appliquée ni aux réactions d'électrodéposition des cations métalliques ni à la réduction du proton. De plus, elle est réservée au cas où la charge du contre-ion est égale à l'unité.

Lorsque n = z+1 et z ≠ 0, l'espèce formée a une charge opposée à celle de l'espèce subissant la transformation électroactive. L'éq.24 prévoit un rapport i/i_d infini. Pour analyser ce cas particulier, Amatore propose une autre relation qui tient compte du rapport des concentrations en électrolyte et en espèce électroactive (γ):

si n = 2:

$$\frac{i}{i_d} = (1+\gamma).\ln\left[\frac{(1+\gamma)}{\gamma}\right] \qquad \text{(éq.26)}$$

si n >2:

$$\frac{i}{i_d} = 2 - n + \left[\frac{(n-1)(n+2\gamma)}{n}\right].\ln\left[\frac{(n+2\gamma)}{2\gamma}\right] \qquad \text{(éq.27)}$$

Ajout progressif d'électrolyte support:

Il est intéressant de suivre l'évolution du courant limite d'une espèce électroactive en fonction de la quantité d'électrolyte ajouté. Amatore [**51**] propose pour cela, quatre relations, donnant la valeur du rapport i_γ/i_d suivant les valeurs de n et z et en fonction de γ, i_γ étant le courant limite pour une valeur γ et i_d celui pour un excès d'électrolyte:

(1) pour n = z - 1:

$$\frac{i_\gamma}{i_d} = (1+z) - \left(\frac{z}{n}\right).(1+|z|+2\gamma).\ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_0}\right) \qquad \text{(éq.28)}$$

(2) pour n = z + 1:

$$\frac{i_\gamma}{i_d} = (1-z) - \left(\frac{z}{n}\right).(1+|z|+2\gamma).\ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_0}\right) \qquad \text{(éq.29)}$$

(3) pour $n \leq z - 2$ et $n \geq z + 2$:

$$\frac{i_\gamma}{i_d}=\left(\frac{z}{n}\right).\left\{\left(\eta_1^2+F_0\right)^{1/2}-\left(\eta_0^2+F_0\right)^{1/2}-(z-n).(1+|z|+2\gamma).\ln\left|\frac{\left[\eta_1+\left(\eta_1^2+F_0\right)^{1/2}\right]}{\left[\eta_0+\left(\eta_0^2+F_0\right)^{1/2}\right]}\right|\right\} \qquad \text{(éq.30)}$$

(4) pour n = z:

$$\frac{i_\gamma}{i_d}=1+2\gamma+|z|-\left[(|z|+2\gamma)^2-z^2\right]^{1/2} \qquad \text{(éq.31)}$$

avec: $n > 0$ pour une réduction,

$n < 0$ pour une oxydation,

$\eta_0=(z-n).(1+|z|+2\gamma)$,

$\eta_1=n+(z-n).(1+|z|+2\gamma)$,

et $F_0=4\gamma(|z|+\gamma).\left[1-(z-n)^2\right]$.

Myland et Oldham [**52**] ont également fait une étude théorique générale sur les effets de migration valable quel que soit le système.

Stojek et ses collaborateurs [**53**] ont utilisé la relation (éq.31) pour expliquer les effets d'électrolyte sur la réduction des acides dans l'eau. Cette théorie est bien vérifiée pour un acide fort. Pour que la relation soit également valable dans le cas d'un acide faible, il fait intervenir un autre paramètre γ ', qui correspond au rapport de la concentration en électrolyte sur la concentration en ions électroactifs dissociés:

$$\frac{i\gamma'}{i_d}=2\left\{\gamma'+1-\left[\gamma'(\gamma'+1)\right]^{1/2}\right\} \qquad \text{(éq.32)}$$

Nous reverrons cette relation lors de l'étude des effets de migration en milieu peu dissociant.

1- II- A- 2- c- Formule basée sur l'égalité des mobilités absolues sans tenir compte des espèces formées à l'électrode

La relation établie par B. Benzakour est un modèle simple pouvant être utilisé pour des systèmes dont la charge du contre-ion est supérieure à l'unité [**54**]. Elle conduit à des résultats cohérents même dans le cas d'espèce fortement chargées. Cette théorie est basée sur l'égalité des mobilités absolues de tous les ions en solution. Ceci implique que le courant de diffusion en présence et en absence d'électrolyte reste le même. En effet,

les coefficients de diffusion D_{sel} et D_j deviennent égaux. Elle peut s'appliquer aux systèmes du proton et aux systèmes métalliques.

Elle propose une modélisation de la réaction électrochimique au voisinage de l'électrode sans prendre en compte la migration de l'espèce produite à l'électrode. A partir d'exemples, une relation générale est établie:

$$i_m = i\frac{n}{z_j}t_j$$

or : $$i = i_d \pm i_m$$

d'où : $$\boxed{\frac{i}{i_d} = \frac{1}{1 \pm \frac{n}{z_j}t_j}} \qquad \text{(éq.33)}$$

B. Benzakour ne prend pas en compte les espèces formées à l'électrode, c'est à dire que le nombre de transport t_j dans la couche de diffusion est égal à celui calculé au sein de la solution. En considérant les mobilités absolues égales : $u^-_{abs} = u^+_{abs}$, le nombre de transport est:

$$t^+ = \frac{z_c}{z_c + |z_a|} \qquad \text{pour un cation} \qquad \text{(éq.34)}$$

$$t^- = \frac{|z_a|}{z_c + |z_a|} \qquad \text{pour un anion} \qquad \text{(éq.35)}$$

En remplaçant t_j dans l'éq.33 respectivement par (éq.34) et (éq.35) selon qu'il s'agisse d'un cation ou d'un anion, B. Benzakour aboutit à :

$$\boxed{\frac{i}{i_d} = \frac{z_c + |z_a|}{z_c + |z_a| \pm n}} \qquad \text{(éq.36)}$$

où le signe"+" correspond à une migration défavorable (oxydation d'un cation ou réduction d'un anion) et le signe "-" à une migration favorable (réduction d'un cation ou oxydation d'un anion).

Examinons le cas de l'oxydation du Cu^+ en Cu^{2+} et voyons l'effet du contre-ion.

Cas du perchlorate cuivreux : $Cu^+ - e \rightleftharpoons Cu^{2+}$

On suppose que 3 Cu^+ arrivent à l'électrode par diffusion (Fig.10). En présence d'électrolyte le courant anodique est équivalent à 3 électrons. Par contre, en absence d'électrolyte support, 1 Cu^+ peut s'éloigner de l'anode par migration. La réaction devient : 2 $Cu^+ - 2e \rightleftharpoons Cu^{2+}$ et nécessite le passage d'un courant équivalent cette fois à 2 électrons qui sera assuré par la migration de 1 $CuClO_4$. La migration défavorable conduit donc à la diminution du courant anodique en absence d'électrolyte et le rapport i/i_d est égal à 2/3.

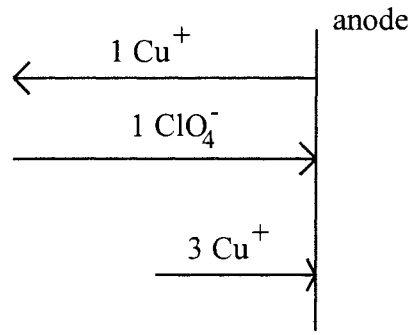


Fig.10 : Modélisation de B. Benzakour pour l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} avec ClO_4^- comme contre-ion

Cas du sulfate cuivreux : $Cu^+ - e \rightleftharpoons Cu^{2+}$

On considère ici l'arrivée de 4 Cu^+ par diffusion (Fig.11). En présence d'électrolyte support, la réaction est : 4 $Cu^+ - 4$ e $\rightleftharpoons$ 4 Cu^{2+}. En absence d'électrolyte, 1 Cu^+ s'éloigne de l'anode. La réaction est alors 3 $Cu^+ - 3$ e $\rightleftharpoons$ 3 Cu^{2+} et correspond à un courant équivalent à 3 électrons. L'ion SO_4^{2-} transporte 2 fois plus de courant qu'un Cu^+. Par conséquent la migration d'un $CuSO_4$ peut assurer le passage d'un courant équivalent à 3 électrons. Comme pour $CuClO_4$, le courant en absence d'électrolyte est plus petit qu'en présence d'électrolyte et le rapport $i/i_d = 3/4$.

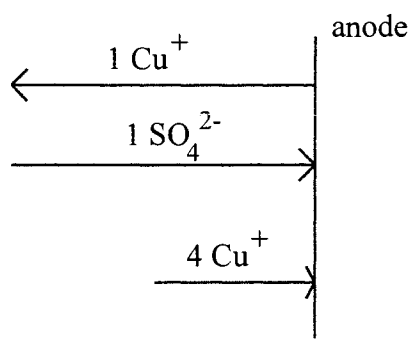


Fig.11 : Modélisation de B. Benzakour pour l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} avec SO_4^{2-} comme contre-ion

1- II- A- 2- d- Formule basée sur l'égalité des mobilités absolues en tenant compte des espèces formées à l'électrode

Cette formule est la dernière mise au point au laboratoire. C'est une amélioration de la formule de B. Benzakour puisque les bases de départ et les hypothèses sont les mêmes. L'amélioration vient du fait que l'on fait participer les espèces chargées résultant de la transformation électrochimique à la migration. Elles participent donc également au transport de courant.

Migration défavorable :

Nous envisagerons tout d'abord le cas de l'**oxydation d'un cation**, avec l'oxydation du cuivre I ($CuClO_4$) en cuivre II. Une formule plus générale en sera déduit par la suite.

Si l'on considère qu'un seul Cu^+ (Fig.12) arrive par diffusion à l'électrode, et si l'on suppose que x s'en éloigne par migration, il faut que x ClO_4^- arrivent également par migration. Il reste donc (1-x) Cu^+ qui vont être transformés selon la réaction:

$$(1\text{-}x)\ Cu^+ - (1\text{-}x)\ e \rightarrow (1\text{-}x)\ Cu^{2+} \qquad \text{(éq.37)}$$

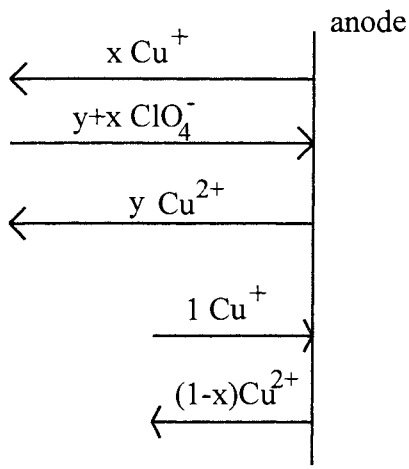


Fig.12 : Modélisation de l'oxydation du $CuClO_4$

Il y a donc formation de (1-x) Cu^{2+} au niveau de l'électrode dont une partie *y* va pouvoir migrer. Il y a par conséquent y ClO_4^- supplémentaires qui arrivent à l'anode par migration.

L'équation (éq.37) nécessite le passage d'un courant équivalent à (1-x) électrons, qui sera assuré par la migration de x Cu^+, y Cu^{2+} et (y+x) ClO_4^-.

Du fait de l'égalité des mobilités absolues des ions, ceux portant le même nombre de charges transportent la même quantité d'électricité, et l'on obtient alors une première relation:

$$(1-x) = x.z_{Cu^+} + (y+x).\left|z_{ClO_4^-}\right| + y.z_{Cu^{2+}} \qquad \text{(éq.38)}$$

Il faut maintenant trouver une deuxième relation entre x et y, qui permettra de déterminer combien de Cu^{2+} des (1-x) formés vont migrer.

On sait que si $1Cu^+$ arrive par diffusion, il en repart x par migration. Or on suppose, dans un premier temps, que l'espèce formée est Cu^+ et non plus Cu^{2+}, il y a donc x(1-x) Cu^+ qui repartent par migration sur les (1-x) formés à l'électrode. Mais comme il s'agit de Cu^{2+} qui migre deux fois plus vite que Cu^+, il y a deux fois plus de Cu^{2+} que de Cu^+ qui partiront par migration. On aboutit donc à la deuxième relation:

$$y = 2x(1-x) \qquad \text{(éq.39)}$$

On obtient donc un système à deux équations (éq.38) et (éq.39) à deux inconnues qu'il est facile de résoudre. Connaissant x, i/i_d est déterminé puisque :

$$i/i_d = (1-x)/1$$

Modélisation de l'oxydation d'un cation M^{z_c}: $M^{z_c} - ne \rightarrow M^{z_c+n}$

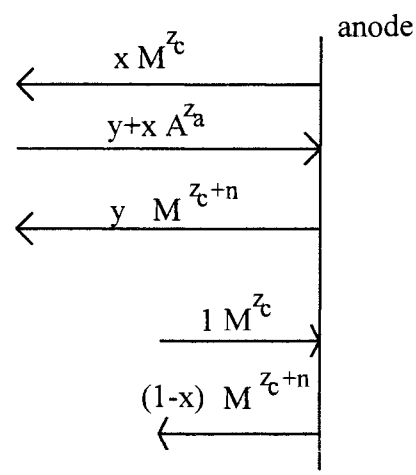


Fig.13 : Modélisation de l'oxydation de M^{z_c}

A partir de l'exemple précédent, il est possible de tirer une expression générale dans le cas de la migration défavorable lors de l'oxydation d'un cation. En effet , on peut

écrire l'équation générale de l'oxydation de M^{z_c} (z_c et z_a sont respectivement la charge du cation et de l'anion):

$$(1-x)M^{z_c} - n(1-x)e \rightleftharpoons (1-x)M^{(z_c+n)}$$

En appliquant le même raisonnement que précédemment, le courant équivalent à n(1-x) électrons sera assuré par la migration de x M^{z_c}, (x+y) A^{z_a} (contre ion) et y $M^{(z_c+n)}$. On a donc l'égalité suivante:

$$n(1-x) = xz_c + (x+y)z_a + (1-x)(z_c+n) \qquad \text{(éq.40)}$$

y étant égal au nombre de $M^{(z_c+n)}$ qui participent à la migration :

$$y = \frac{x(1-x)(z_c+n)}{z_c} \qquad \text{(éq.41)}$$

La résolution du système à deux équations, (éq.40) et (éq.41), revient à résoudre une équation du second degrés. Puisque x est très inférieur à 1, il est possible de négliger x^2 devant x. On arrive à la solution suivante:

$$x = \frac{1}{3 + 2\frac{z_c}{n} + 2\frac{z_a}{n} + \frac{(z_a+n)}{z_c}} \qquad \text{(éq.42)}$$

Or : $i/i_d = (1-x)/1$

d'où : $$\boxed{\frac{i}{i_d} = \frac{2n + 2z_c + 2|z_a| + \frac{n^2}{z_c} + \frac{n|z_a|}{z_c}}{3n + 2z_c + 2|z_a| + \frac{n^2}{z_c} + \frac{n|z_a|}{z_c}}}$$ **pour l'oxydation d'un cation** (éq.43)

La réduction d'un anion équivaut également à une migration défavorable selon la figure (Fig.14). L'expression de i/i_d obtenue est de la même forme que l'éq.43:

d'où : $$\boxed{\frac{i}{i_d} = \frac{2n + 2z_c + 2|z_a| + \frac{nz_c}{|z_a|} + \frac{n^2}{|z_a|}}{3n + 2z_c + 2|z_a| + \frac{nz_c}{|z_a|} + \frac{n^2}{|z_a|}}}$$ **pour la réduction d'un anion** (éq.44)

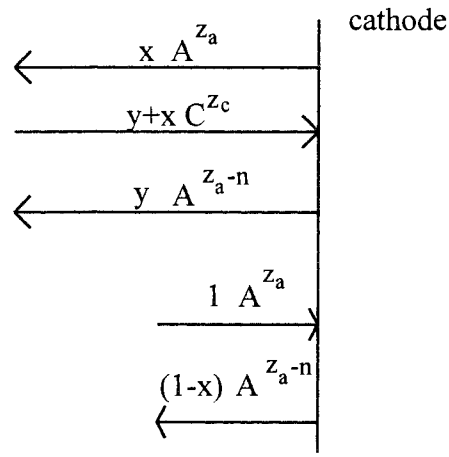


Fig.14 : Modélisation de la réduction d'un anion

$A^{za} + ne \rightarrow A^{za-n}$

Migration favorable :

Il y a migration favorable lorsque l'oxydation d'un anion ou la réduction d'un cation à lieu.

* Nous examinons le cas de la réduction d'un cation M^{zc} (Fig.15):

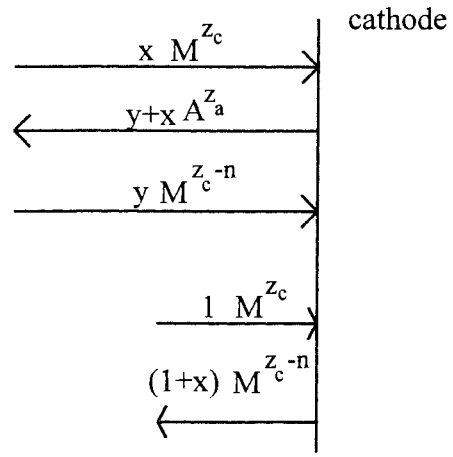


Fig.15 : Modélisation de la réduction d'un cation

La modélisation de ce cas est plus compliquée que pour la migration défavorable, dans la mesure où l'on admet que l'espèce formée à l'électrode diffuse au sein de la solution puis migre en sens inverse pour transporter une partie du courant nécessaire à la réaction électrochimique.

La réaction électrochimique s'écrit:

$$(1+x)M^{z_c} + n(1+x)e \rightleftharpoons (1+x)M^{(z_c-n)}$$

Elle nécessite le passage de n(1+x) électrons. Le courant est assuré par la migration des ions M^{z_c}, $M^{(z_c-n)}$ et du contre ion A^{z_a}. On arrive à une première relation:

$$n(1+x) = xz_c + (x+y)\,z_a + y(z_c - n) \qquad \text{(éq.45)}$$

Pour connaître le nombre des (1+x) $M^{(z_c-n)}$ qui migrent (y), il suffit de savoir que lorsque (1+x) M^{z_c} arrivent par diffusion, x(1+x) M^{z_c} arrivent par migration. Par conséquent pour (1+x) $M^{(z_c-n)}$ il en arrive par migration :

$$y = \frac{x(1+x)(z_c - n)}{z_c} \qquad \text{(éq.46)}$$

La résolution du système à deux équations, (éq.45) et (éq.46) permet de déterminer x et donc d'évaluer le rapport i/i_d qui est égal à (1+x)/1.
En supposant $x^2 << 1$, on arrive à:

$$x = \frac{1}{-3 + 2\frac{z_c}{n} + 2\frac{|z_a|}{n} + \frac{(-|z_a| + n)}{z_c}} \qquad \text{(éq.47)}$$

$$\boxed{\frac{i}{i_d} = \frac{-2n + 2z_c + 2|z_a| - \frac{n|z_a|}{z_c} + \frac{n^2}{z_c}}{-3n + 2z_c + 2|z_a| - \frac{n|z_a|}{z_c} + \frac{n^2}{z_c}}} \quad \textbf{pour la réduction d'un cation} \text{ (éq.48)}$$

* De la même façon, pour l'oxydation d'un anion, le modèle est identique au cas précédent (éq.49) et (Fig.16):

$$\boxed{\frac{i}{i_d} = \frac{-2n + 2z_c + 2|z_a| - \frac{nz_c}{|z_a|} + \frac{n^2}{|z_a|}}{-3n + 2z_c + 2|z_a| - \frac{nz_c}{|z_a|} + \frac{n^2}{|z_a|}}} \quad \textbf{pour l'oxydation d'un anion} \quad \text{(éq.49)}$$

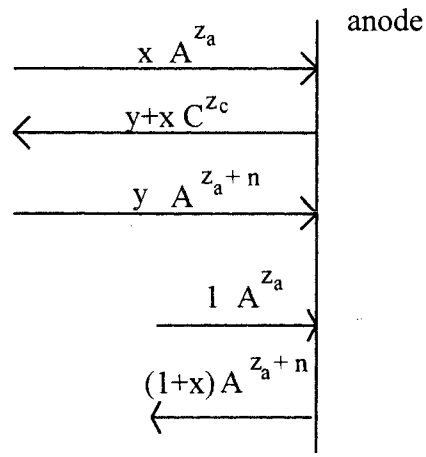


Fig.16 : Modélisation de l'oxydation d'un anion

Dans le cas général, où la réaction électrochimique n'engage pas de coefficient, et en négligeant x^2 devant x, on aboutit à la relation:

$$\frac{i}{i_d} = \frac{\pm 2n + 2z_i + 2z_{ci} + \frac{n^2}{z_i} \pm \frac{nz_{ci}}{z_i}}{\pm 3n + 2z_i + 2z_{ci} + \frac{n^2}{z_i} \pm \frac{nz_{ci}}{z_i}} \qquad \text{(éq.50)}$$

où i est l'ion électroactif, ci son contre-ion, le signe (-) est relatif à une migration favorable et le signe (+) à une migration défavorable.

L'équation de B. Benzakour est retrouvée dans le cas où $n = z_i$.

Nous verrons, en examinant les différents résultats expérimentaux, que le premier modèle basé sur les égalités des mobilités absolues (Benzakour, éq.26) donne des résultats relativement proches de l'expérience (erreur de l'ordre de 10%). Le fait de tenir compte en plus de la migration des espèces formées à l'électrode améliore encore la concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux.

1- II- A- 3- Phénomènes d'exaltation du courant de migration dans l'acétonitrile

1- II- A- 3- a- Introduction

En absence d'électrolyte support, le courant limite d'une espèce électroactive chargée subit des effets d'exaltation positifs si la transformation électrochimique de cette espèce est précédée par celle d'une autre espèce neutre ou chargée. Comme l'utilisation des UME permet la caractérisation des solutions en absence d'électrolyte support, il est important sur le plan de l'électroanalyse de prévoir et de quantifier ces effets afin d'éviter des interprétations erronées.

Ces phénomènes d'exaltation ont été mis en évidence dans les années trente par Kemula et Michalski [**47**] puis par J.J. Lingane et I.M. Kolthoff [**47bis**] lors de la réduction des ions potassium ou sodium en absence d'électrolyte support mais en présence d'oxygène. Il s'agit en fait d'une augmentation du courant de migration de l'ion électroactif (ici K^+ et Na^+) due à la présence d'une espèce neutre réductible (O_2) à un potentiel plus élevé.

Le signal de réduction d'une molécule peut être amplifié par la présence d'une espèce cationique réductible à un potentiel plus élevé. Ainsi le signal de l'acide acétique est multiplié par deux lorsque l'on introduit du hexafluorophosphate de ferricinium et ce, quelle que soit la concentration en $Fc^+PF_6^-$ [**42**]. Ces résultats correspondent avec la modélisation de B. Benzakour si l'on admet l'égalité des conductibilités équivalentes limites. Nous l'utiliserons donc pour expliquer et quantifier le cas de l'exaltation de la vague d'oxydation d'un anion (Br^-) par une molécule (Fc) dans l'acétonitrile.

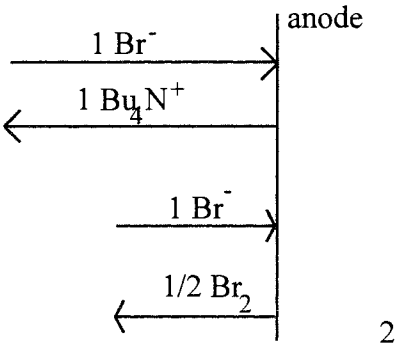
Une fois ces phénomènes d'exaltation précisés, nous examinerons les avantages que l'on peut en tirer en analyse.

1- II- A- 3- b- Exaltation des ions bromure par le ferrocene dans l'acétonitrile

Modélisation :

Les schémas de B. Benzakour peuvent permettre d'expliquer les phénomènes qui se produisent au niveau de l'anode.

La Fig.17 représente la modélisation, en absence d'électrolyte support, de l'oxydation d'une solution de Br^- en Br_2 en absence de ferrocène. 50 % du Br^- arrive à l'électrode par migration.

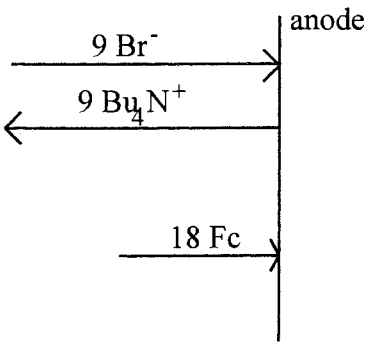


$2\ Br^- - 2e \rightarrow Br_2$

Fig.17 : Modélisation de l'oxydation sans électrolyte support de Br^- en Br_2 en absence de ferrocène

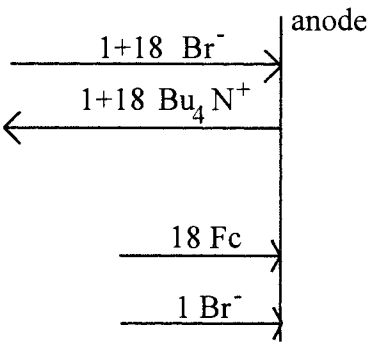
Par contre lorsque la solution contient 18 fois plus de ferrocène que de bromure, la modélisation aboutit aux résultats suivant (Fig.18).

Au potentiel d' oxydation du Fc



$18\ Fc - 18e \rightarrow 18\ Fc^+$ (1)

Au potentiel d'oxydation $Br^- \rightarrow Br_2$



$18\ Fc - 18e \rightarrow 18\ Fc^+$

$20\ Br^- - 20e \rightarrow 10\ Br_2$ (2)

Fig.18 : Modélisation de l'oxydation sans électrolyte support d'une solution de Br^- contenant 18 fois plus de Fc

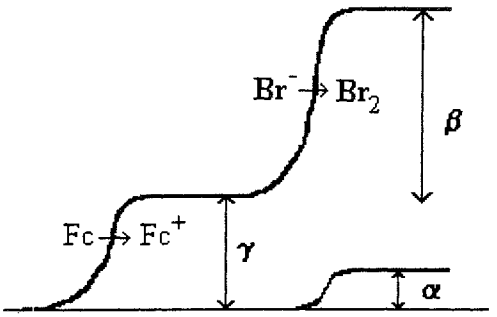
Au niveau du potentiel d'oxydation du ferrocène, le courant de la réaction électrochimique (1) est équivalent à 18 électrons et est assuré par la migration de $9Bu_4N^+$ et $9Br^-$ qui ne peuvent s'oxyder à ce potentiel.

Au niveau du potentiel d'oxydation des Br^- en Br_2, le ferrocène est toujours oxydable, et les seuls ions capables de transporter le courant nécessaire à leur oxydation sont les ions Bu_4N^+: si 18 Fc arrivent par diffusion à l'anode alors 18 Bu_4N^+ sont nécessaires. Il y a donc 18 Br^- qui arrivent par migration à l'électrode, qui transportent eux même le courant nécessaire à leur oxydation. Par diffusion, $1Br^-$ arrive à l'anode et par conséquent la migration de $1Bu_4N^+$ supplémentaire est nécessaire. Ceci impose

l'arrivée d'un Br^- par migration. Au total, il y a oxydation de 20 Br^- qui nécessitent un courant équivalent à 20 électrons. En présence de ferrocène, le courant limite de diffusion de $Br^- \rightarrow Br_2$ est exalté par la présence de 18 Bu_4NBr nécessaire à l'oxydation des 18 Fc.

L'exaltation correspond donc à une augmentation du courant limite d'une quantité égale au courant limite du ferrocène.

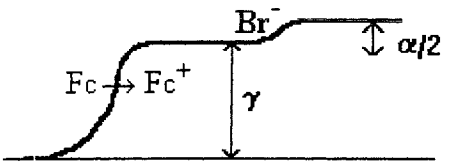
On peut alors représenter les courbes théoriques i = f(E) en absence (Fig.19) et en présence d'électrolyte support (Fig.20).



Courbes théoriques en absence d'électrolyte :
l'exaltation est égale à $\beta - \alpha = \gamma = i_{Fc}$
$\Rightarrow$ l'exaltation est indépendante de $[Br^-]$

Fig.19 : Courbes i = f(E) théoriques d'un mélange (Fc + Br^-), sans électrolyte
α est le courant limite d'une solution de Br^- seule, sans électrolyte

En présence d'électrolyte support, la migration n'a plus lieu. La vague de Fc ne varie pas est celle de Br^- est divisée par 2, et on retrouve l'additivité des courants limites (Fig.20).



Courbe théorique en présence d'électrolyte

Fig.20 : Courbe i = f(E) théorique d'un mélange (Fc + Br^-), avec électrolyte

1- II- B- ANALYSE DES EFFETS D'ELECTROLYTE EN MILIEU PEU DISSOCIANT (ε<15)

Les phénomènes sont plus complexes qu'en milieu dissociant dans la mesure où la dissociation totale des électrolytes n'est pas observée du fait de la faible valeur de la permittivité ε.

Supposons que l'on introduise un acide fort $HClO_4$ à la concentration 10^{-2} M dans un solvant HS dont ε est de l'ordre de 6,0. Il va se trouver principalement sous forme de paires d'ions, la concentration en ions libres H_2S^+ et ClO_4^- étant inférieure à 10^{-3} M. Les paires d'ions (H_2S^+,ClO_4^-) ne participent pas directement au phénomène de migration puisqu'il s'agit d'une entité électriquement neutre. Ce sont donc les ions H_2S^+, et ClO_4^- qui vont assurer le transport de courant.

Sur le plan formel, on se trouve dans une situation très proche de celle qui correspond au cas d'un acide faible qui se dissocie légèrement et qui a été examiné par C. Piatnicki [**35**] puis par Z. Stojek [**53**]. Ces auteurs montrent qu'un effet de migration est observé dans l'eau lorsque l'on analyse le comportement de l'acide acétique (AcOH) par exemple. Le courant est effectivement divisé par 2,0 lorsque l'on ajoute un électrolyte. Le modèle de B. Benzakour [**54**], utilisé pour expliquer les phénomènes d'exaltation de la migration des espèces électroactives par les espèces moléculaires, s'applique bien à l'analyse des phénomènes en milieu peut dissociant:

La paire d'ions (H_2S^+,A^-) exalte la migration des ions libres H_2S^+ électroactifs. Supposons que la réduction de (H_2S^+,ClO_4^-) se situe avant celle des ions H_2S^+ (Fig.21) et que les concentrations en (H_2S^+,ClO_4^-) et en (H_2S^+)sont respectivement égales à 10^{-3} M et 10^{-4} M.

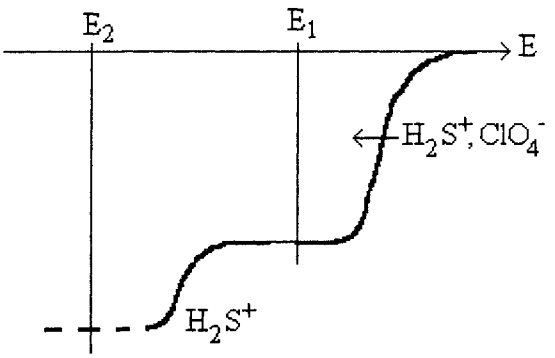
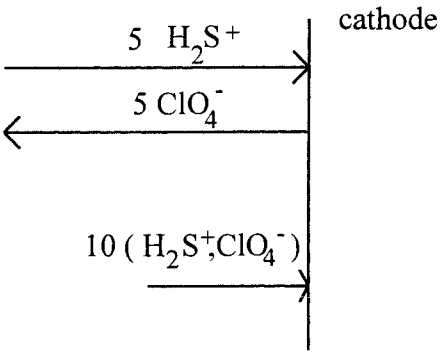


Fig.21 : modélisation de la réduction de $HClO_4$
en milieu peu dissociant

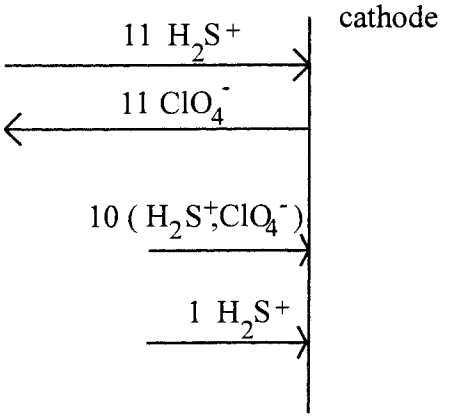
Au potentiel E_1 : On suppose que 10 (H_2S^+,ClO_4^-) arrivent à la cathode par diffusion. On a donc la réaction électrochimique:

$$10\ (H_2S^+,ClO_4^-) + 10e \rightarrow 5\ H_2 + 10\ ClO_4^- + HS\ (solvant)$$



Le courant nécessaire à la réduction des paires d'ions est équivalent à 10 électrons, et est assuré par la migration de 5 H_2S^+ et 5 ClO_4^-.

Au potentiel E_2 les paires d'ions et les ions libres sont réductibles. On a supposé qu'il y a 10 fois plus de paires d'ions que d'ions libres. Par conséquent, 10 (H_2S^+,ClO_4^-) et 1 H_2S^+ arrivent par diffusion :



La réduction de 10 (H_2S^+,ClO_4^-) et 1 H_2S^+ qui arrivent par diffusion nécessite 11 charges. H_2S^+ étant réductible à ce potentiel, il faut donc que 11 ClO_4^- et par conséquent 11 H_2S^+ se déplacent par migration pour que la réaction ait lieu. Les 11 H_2S^+ qui arrivent à la cathode par migration se réduisent également et transportent eux même le courant nécessaire à leur réduction. La réaction électrochimique totale nécessite donc le passage de 22 électrons.

L'ajout d'électrolyte élimine l'apport de H_2S^+ par migration. Le courant est alors divisé par 2, 0.

Ajout progressif d'électrolyte support:

Amatore a établi quatre relations (éq.28-31) donnant le rapport i_γ/i_d en fonction de n et de z, i_γ étant le courant limite pour un rapport γ et i_d le courant limite lorsque l'électrolyte est en excès. Dans le cas d'une espèce partiellement dissociée dans l'eau,

Stojek fait intervenir le rapport γ' qui ne fait participer que les espèces électroactives dissociées.

Le cas d'un milieu peu dissociant devrait ici encore se rapprocher de l'étude de Stojek sur l'acide acétique. Nous comparerons donc nos résultats expérimentaux avec les relations théoriques établies par Amatore mais en considérant le rapport γ ' défini par Stojek. γ ' ne considère que les ions libres en électrolyte et en espèce électroactive chargée. La comparaison des tracés théorique et expérimental de $\frac{i\gamma'}{i_d} = f(\gamma')$ vérifiera, ou non, la validité de cette théorie dans un milieu peu dissociant.

1- III- LE DICHLOROMETHANE COMME SOLVANT D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Les procédés industriels basés sur la séparation ou la concentration des solutés par extraction liquide-liquide sont aujourd'hui très utilisés, en particulier en hydrométallurgie. Des ouvrages nombreux sont consacrés à cette méthode de séparation, tant au niveau des processus chimiques mis en jeu qu'au niveau de l'ingénierie chimique [**55-58**].

L'extraction liquide-liquide est également employée par les chimistes organiciens pour réaliser des réactions de synthèse en milieu biphasique. On parle alors de catalyse par transfert de phases [**59, 60**].

Comme on le verra plus loin, les milieux biphasiques eau-chloroforme, eau-dichlorométhane sont largement utilisés pour le titrage d'espèces dépourvues de réactivité chimique dans l'eau (ammonium quaternaires, perchlorate, sulfonate, etc...) ou pour le titrage de médicaments porteurs le plus souvent d'atomes d'azote [**61-67**].

Enfin, l'extraction liquide-liquide est également souvent utilisée dans le domaine de l'analyse chimique où elle a supplanté dans de nombreux cas les méthodes de séparation souvent fastidieuses à mettre en oeuvre, surtout dans le cas de traces [**68, 69**].

Le plus souvent, les solvants non miscibles à l'eau utilisés ont des permittivités diélectriques qui leur confèrent un caractère très résistant, même en présence de sels dissous en forte concentration. Cela explique le fait que l'électrochimie analytique ne leur a été que très rarement appliquée.

Il est classiquement admis aujourd'hui qu'il existe trois grands types de réaction d'extraction [**58**]:

1) ***l'extraction par solvatation*** où l'extractant remplace l'eau de solvatation des espèces présentes en milieu aqueux. Il est possible ainsi d'extraire des espèces neutres. Le cas le plus étudié est l'extraction du nitrate d'uranyle ($UO_2(NO_3)_2$) par le tributylphosphate (TBP) sous forme de $UO_2(NO_3)_2.2TBP$.

2) ***l'extraction par complexation***: l'agent complexant est généralement un acide faible de la forme HX qui contient un groupement donneur de façon à former un complexe métallique. L'extraction de ces complexes est régie par l'équilibre suivant:

$$M^{m+}_{aq} + m\ HX_{org} \rightleftharpoons MX_{m\ org} + mH^+_{aq}$$

Les extractants les plus connus sont la dithizone, la 8-hydroxyquinoline, les dithiocarbamates, les dithiophosphates...

3) ***l'extraction par paire d'ions*** concerne l'extraction d'espèces métalliques neutres ou anioniques. La partie cationique de la paire d'ions est souvent un alkylammonium, un alkylarsonium ou un alkylphosphonium. L'extraction par des bases organiques de grande masse moléculaire, en particulier les amines tertiaires, est également très répandue. On a les équilibres du type :

$$R_3N_{org} + H^+ + X^- \rightleftharpoons R_3NH^+X^-_{org}$$

$$R_4N^+_{org} + X^- \rightleftharpoons R_4N^+X^-_{org}$$

Dans la mesure où l'électrochimie est basée sur les transferts électroniques entre l'électrode et la solution et que le passage du courant est lié à la migration des ions libres au sein de la phase liquide, il nous a paru logique d'appliquer en priorité aux processus d'extraction par paires d'ions les techniques ultramicroélectrochimiques d'analyse, sachant que ces entités peuvent être partiellement dissociées en ions libres.

Les équilibres de partage de nombreux composés ont été largement étudiés par Brandstrom [**61**] et Gustavii [**74-76**] par spectrophotométrie UV-visible, principalement dans le dichlorométhane, qui est le chef de file des solvants proposés pour l'extraction par paires d'ions. Il était donc normal d'analyser par ultramicroélectrochimie les phénomènes de partage dans ce milieu.

Nous précisons à présent, les propriétés générales de CH_2Cl_2 en tant que solvant, puis les résultats importants énoncés par Gustavii et ses collaborateurs [**74-76**] concernant le partage des solutés, en prenant en compte l'ensemble des phénomènes d'association ou de dissociation dans les deux phases liquides non miscibles.

1- III- A- PROPRIETES PHYSIQUES DU DICHLOROMETHANE

Nous rassemblons dans ce paragraphe les différentes caractéristiques physiques du solvant pouvant être utiles à cette étude.

Le tableau 1 regroupe les principales données extraites de l'ouvrage de Weissberger [**70**]. On y remarquera surtout les faibles valeurs de constante diélectrique, de moment dipolaire et de conductivité électrique.

Masse moléculaire	84, 94 g
Point d'ébullition	39, 95 °C (760 mm Hg)
Densité	1, 33 (15 °C) 1, 31 (30 °C)
Permittivité Diélectrique	9, 08 (20 °C)
Moment Dipolaire	1, 55 debye
Conductibilité Electrique	$4,3 \times 10^{-11}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ (25 °C)
Viscosité	0, 45 cp (15 °C) 0, 39 cp (30 °C)

Tableau 1 : Constantes physiques du dichlorométhane
(Extrait de Weissberger) [**70**]

1- III- A- 1- Propriétés dues à la faible valeur de la constante diélectrique

Le dichlorométhane CH_2Cl_2 appartient à la catégorie des solvants peu dissociants: les solutés se trouvent majoritairement sous forme de molécules ou de paires d'ions [**71**]. Le comportement du composé AB dans ce milieu se traduit par les deux équilibres:

$$AB + (m+n)\,(CH_2Cl_2) \overset{K_s}{\rightleftharpoons} A^+{}_{m\,CH_2Cl_2}\,,\,B^-{}_{n\,CH_2Cl_2} \overset{K_d}{\rightleftharpoons} A^+_{mCH_2Cl_2} + B^-_{nCH_2Cl_2}$$

molécule — paire d'ions — ions libres

La constante $K_s = \dfrac{(A^+B^-)}{(AB)}$ caractérise l'ionisation de la molécule AB.

La constante $K_d = \frac{(A^+).(B^-)}{(A^+B^-)}$ caractérise la dissociation ionique de la paire d'ions.

On définit également la constante de dissociation ionique globale:

$$K_g = \frac{(A^+).(B^-)}{(A^+B^-)+(AB)} = \frac{K_d}{1+1/K_s}.$$

Denison et Ramsey [72] et Gilkerson [73] ont proposé une relation permettant de calculer le pK_d des paires d'ions en fonction de la permittivité diélectrique (ε) des solvants:

$$pK_d = pK_0 + \frac{0,43Ne^2}{RT}.\frac{z_1.z_2}{r_1+r_2}.\frac{1}{\varepsilon}$$

où z_1 et z_2 sont les valeurs absolues des charges respectives des deux ions, r_1 et r_2 leurs rayons, e la charge de l'électron, N la constante d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et pK_0 une constante le plus souvent négligée.

Le pK_d de Bu_4NClO_4 dans CH_2Cl_2 (ε = 9) [74] est égal à 4,52. Cela signifie qu'une solution 1 M de Bu_4NClO_4 libère les ions libres Bu_4N^+ et ClO_4^- à la concentration $5,5.10^{-3}$ M, soit 0,5% de dissociation. Le perchlorate de tétrabutylammonium se trouve donc pratiquement sous forme de paires d'ions Bu_4N^+,ClO_4^-. Nous verrons au chapitre 4 les mécanismes de partage engageant ces entités.

Il faut également noter que les paires d'ions peuvent réagir entre elles et modifier sensiblement les équilibres [77].

Si l'on considère le comportement de AB en présence de Bu_4NClO_4 en forte concentration, on constate que le degré d'ionisation de AB est sensiblement augmenté par suite de l'existence d'une réaction entre paires d'ions: on a en effet les équilibres:

$$AB + CH_2Cl_2 \rightleftharpoons A^+,B^- \qquad (i)$$
$$A^+,B^- + Bu_4N^+,ClO_4^- \rightleftharpoons A^+,ClO_4^- + Bu_4N^+,B^- \qquad (ii)$$

$$AB + Bu_4N^+,ClO_4^- \rightleftharpoons A^+,ClO_4^- + Bu_4N^+,B^- \qquad (iii)$$

Si l'on admet que les paires d'ions, A^+,ClO_4^- et Bu_4N^+,ClO_4^- ont le même pK_d, le pk de l'équilibre (ii) est nul.

Un excès de Bu_4N^+,ClO_4^- déplace donc l'équilibre (iii) vers la droite. Trémillon et Bessière ont montré l'importance de ces phénomènes dans l'acide acétique comme solvant.

1- III- A- 2- Propriétés solvatantes de CH_2Cl_2

Le solvant a un caractère aprotique dans la mesure où il n'est pas donneur de liaison hydrogène. Il solvate donc très peu les anions ce qui entraîne les phénomènes d'homo et d'hétéroconjugaison. Si l'on met en présence par exemple une base B et un acide HA moléculaires, on peut s'attendre dans un solvant peu dissociant solvatant à la formation d'une paire d'ions pure dont les deux composantes de la paire d'ions sont liées essentiellement par effet électrostatique pur.

Par contre, dans le cas où le solvant solvate peu l'ion A^-, ce dernier va établir avec le cation BH^+ une liaison hydrogène forte qui atténue la caractère de paire d'ions de l'entité BHA. Il en résulte que la dissociation de BHA en BH^+ et A^- est plus difficile. C'est le phénomène d'hétéroconjugaison expliqué en détail par Popovych [**78**].

Les phénomènes d'homoconjugaison font intervenir, par exemple, un acide et sa base conjuguée. Dans le nitrométhane, qui est peu solvatant avec les anions, l'ion Cl^- peut réagir avec HCl pour donner HCl_2^-. On peut supposer que des phénomènes de ce type interviennent dans CH_2Cl_2: un acide HA en présence de $Bu_4N^+A^-$ pourrait réagir pour conduire à la formation de la paire d'ions $Bu_4N^+HA_2^-$.

Le caractère peut solvatant de CH_2Cl_2 peut également favoriser les phénomènes de dimérisation ou de polymérisation des molécules.

Le moment dipolaire du solvant (1,55 Debye) explique son pouvoir solvatant plus marqué lorsqu'on le compare avec des milieux des constantes diélectriques voisines mais moins polaires. Il est ainsi possible de solubiliser les sels habituellement utilisés comme électrolyte support en forte concentration.

à T = -95, 1°C (T de fusion du solvant)	**Et_4NBr**	**Bu_4NCl**	**Bu_4NBr**	**Bu_4NI**	**Bu_4NHSO_4**
Solubilité en mol/l	0,5 M	1,7 M (20 °C)	> 3 M	> 2,7 M	> 3 M

Tableau 2 : Solubilité de quelques sels dans le dichlorométhane [**79**]

1- III- A- 3- Miscibilité avec l'eau

Le dichlorométhane n'est pratiquement pas soluble dans l'eau. Nous avons effectué des mesures de concentration d'eau par la méthode de Karl Fischer sur le solvant commercial, sans traitement au préalable, et sur le solvant saturé en eau:

CH_2Cl_2 (SDS purex pour analyse) : 0,01 M

CH_2Cl_2 saturé en eau : 0,13 M

Par contre, le dichlorométhane est totalement miscible avec l'alcool éthylique ou avec des mélanges eau-éthanol. Ces mélanges peuvent être utilisés pour effectuer des dosages en milieu homogène.

1- III- B- BIBLIOGRAPHIE RELATIVES AUX ETUDES ELECTRO-CHIMIQUES MENEES DANS LE DICHLOROMETHANE COMME SOLVANT

Dans les années 60 Poever et White ont étudié dans différents solvants organiques, dont le dichlorométhane, la modification des polarogrammes de molécules aromatiques (accepteurs forts d'électrons) telles que le tétracyanoéthylène, le tétracyanoquinodiméthane, la dichlorodicyanoquinone et la chloranile, lors de la formation de complexes avec l'hexaméthylbenzène ou le pyrène [**80**, **81**] et la réduction de l'oxygène [**82**].

En 1971, Coutagne [**83**] entreprend une étude électrochimique détaillée du dichlorométhane anhydre: domaines d'électroactivité sur différentes électrodes, électrodes de référence, système du ferrocène, mesures conductimétriques en vue de préciser ultérieurement le comportement de l'acide perchlorique. Ses résultats sont discutés plus loin.

En 1980, Kadish [**84**] a étudié la réduction des complexes de la porphyrine avec le molybdène par polarographie, coulométrie et voltammétrie cyclique à une électrode de platine pour en déterminer le mécanisme et les différentes caractéristiques du système ($E_{1/2}$, $E_{3/4}$-$E_{1/4}$...).

En 1988, Bond [**85**] a comparé les vitesses de transfert de charge à une UME et à une électrode conventionnelle lors de l'oxydation du ferrocène dans l'acétonitrile et le dichlorométhane. Il s'est avéré que la constante de vitesse de transfert d'électron avec

une UME ($k > 6$ cm.s^{-1}) est beaucoup plus grande que celle trouvée à partir des expériences utilisant une électrode classique. Effectivement, dans ce dernier cas, la valeura de constante est de l'ordre de 0,002 à 0,22 cm.s^{-1}. Elle indique que le processus d'oxydation n'est pas rigoureusement réversible. On parle alors de système quasi réversible. Le fait d'utiliser une électrode de très faible taille ($r < 1$ µm) permet d'augmenter la constante de vitesse du transfert de charge.

En 1989, Bond [**86**] a également déterminé le mécanisme d'oxydation et de réduction des complexes dithiocarbamates de rhodium dans le dichlorométhane par voltammétrie cyclique à une UME de platine jusqu'à des vitesses de l'ordre de 2000 V.s^{-1} ainsi qu'à une électrode de mercure.

En 1991, Zhang [**87**] étudie aussi la cinétique électrochimique des complexes métalliques et montre que la vitesse de transfert de charge est sujette à d'importantes erreurs si la solution étudiée est très résistante et si l'électrode utilisée est de taille conventionnelle. En effet, il est difficile dans ce cas d'éliminer ou de corriger complètement les distorsions dues aux chutes ohmiques et au courant de charge. L'utilisation d'UME, dans les conditions d'état stationnaire, lui permet de supprimer le majeure partie de ces distorsions et offre ainsi la possibilité d'étudier les cinétiques de transfert de charge de complexes métalliques de la porphyrine.

En 1992, Bond [**88**] s'intéresse à la détermination de constantes thermodynamiques et cinétiques, dans les milieux très résistants tels que le dichlorométhane, à partir de la voltammétrie cyclique à l'état stationnaire, où la diffusion radiale est importante, et non stationnaire, c'est-à-dire lorsque la vitesse de balayage est très rapide et où la diffusion linéaire domine.

Bond arrive à déterminer les différentes constantes des réactions du schéma carré du type :

$$\begin{array}{ccc} A + e & \rightleftharpoons & B \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ D + e & \rightleftharpoons & C \end{array}$$

A et D étant des isomères ainsi que B et C.

Des vitesses de balayage élevées (50 V.s^{-1}) lui permettent de mettre en évidence la réduction distincte des paires isomériques. Il détermine la constante de vitesse et le potentiel normal de chaque couple. Il calcule également les constantes d'équilibre entre A et D puis B et C.

L'exemple traité par Bond montre une bonne corrélation entre les différents modes de diffusion excepté pour 2000 $V.s^{-1}$ où la compensation du courant résiduel et de la résistance est incomplète. Le gros avantage de cette technique réside dans le fait que les voltammétries à l'état stationnaire et à l'état transitoire peuvent être utilisées de manière complémentaire même en milieu résistant comme le dichlorométhane.

Il est important de déterminer les domaines d'électroactivité du dichlorométhane saturé en absence puis en présence d'électrolyte support. Il importe également de préciser l'influence de l'oxygène sur le domaine de potentiel accessible ainsi que celle de la teneur en eau.

Par ailleurs, il convient de préciser également le comportement du ferrocène qui est le composé souvent utilisé comme référence pour mesurer le rayon des UME utilisées, et évaluer l'importance des chutes ohmiques sur le tracé des courbes voltampérométriques.

1- III- C- DOMAINES D'ELECTROACTIVITE DU DICHLOROMETHANE

Le tableau 3 rassemble les travaux antérieurs sur les domaines d'électroactivité à différentes électrodes.

Electrode	Electrolyte support	E_1 (V) * cathodique	E_2 (V) * anodique	Origine
Pt poli	$Bu_4N^+ClO_4^-$: 0,5 M	-1,90 (-2,52)	+2,90 (2,28)	Coutagne [83]
	$Bu_4N^+PF_6^-$: 0,5 M	-2,15	+3,20	
	$Bu_4N^+BF_4^-$: 0,5 M	-1,40	+3,00	
Pt	$Bu_4N^+PF_6^-$: 0,1 M	-1,50	+3,00	Holm [89]
Hg	$Bu_4N^+ClO_4^-$: 0,5 M	-1,88 (-2,50)	+1,13 (0,51)	Coutagne [83]
Hg	$Bu_4N^+ClO_4^-$: 0,05 M	-1,30/ECS	+0,85/ECS	Headridge [90]
Ag	$Bu_4N^+ClO_4^-$: 0,5 M	-1,70	1,10	Coutagne [83]

Tableau 3 : Domaines d'électroactivité dans le dichlorométhane

* Tous les potentiels sont donnés par rapport au système $Ag/Ag_3I_4^-,Bu_4N^+$, sauf indication. Les potentiels ( ) sont donnés par rapport à Fc^+/Fc {$E_0(Fc+/Fc) = 0,617$ V / $Ag/Ag_3I_4^-,Bu_4N^+$} (tiré de la thèse de D. Coutagne [91])

Les valeurs que nous avons obtenues sur une électrode de platine avec Bu_4NClO_4 comme électrolyte sont légèrement différentes de celles obtenues par

Coutagne. Cela vient sûrement du fait que le dichlorométhane utilisé n'est pas anhydre mais saturé en eau.

Les différentes valeurs obtenues à une UME de platine et à une électrode à goutte de mercure tombante sont regroupées tableau 4. Les domaines d'électroactivité ont été tracés avant et après dégazage par l'azote saturé en CH_2Cl_2. Compte tenu de la forte volatilité du solvant, on évitera de dégazer les solutions lorsque la réponse de l'oxygène n'est pas un obstacle.

	Electrode	**Electrolyte**	**E_1 (V) cathodique**	**E_2 (V) anodique**
en présence d'oxygène	**UME Pt**	Bu_4NClO_4 : 0,01 M	-0,60 (-1,15)	+1, 80(+1, 25)
		sans (mal défini)	< -1,00 (-1,55)	> +2,85 (2,30)
	Hg (tombante)	Bu_4NClO_4 : 0,01 M	-0,80 (-1, 25)	+0,70 (0,25)
en absence d'oxygène	**UME Pt**	Bu_4NClO_4 : 0,01 M	-1,60 (-2,15)	+1,80 (1,25)
		sans	< -1,55 (-2,00)	> +2,85 (2,30)
	Hg (tombante)	Bu_4NClO_4 : 0,01 M	-2,00 (-2,45)	+0,70 (0,25)

Tableau 4 : Domaine d'électroactivité dans le dichlorométhane saturé en eau.
Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'ECS pont éthanol et
par rapport au système Fc^+/Fc lorsqu'ils sont entre ( ).

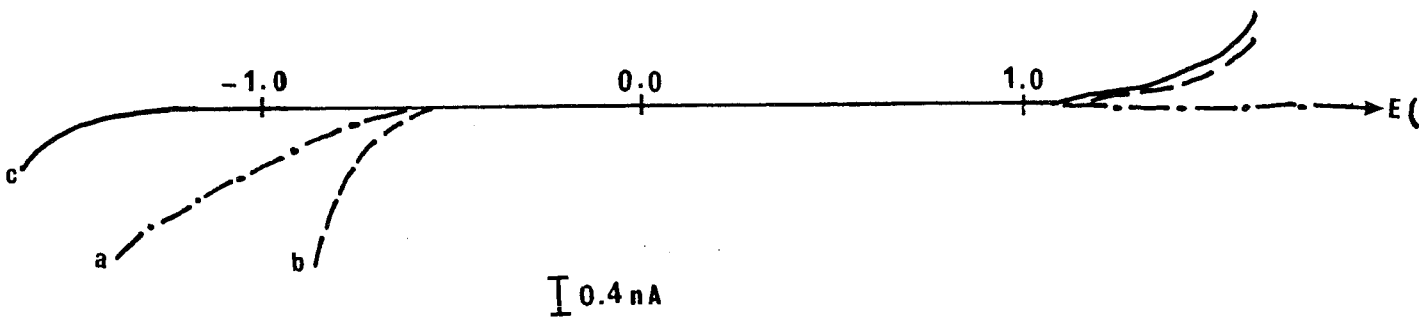


Fig.22 : Domaine d'électroactivité du dichlorométhane
(a) CH_2Cl_2 sat. sans dégazage, sans électrolyte
(b) CH_2Cl_2 sat.+ Bu_4NClO_4 10^{-2} M, sans dégazage
(c) CH_2Cl_2 sat. + Bu_4NClO_4 10^{-2} M, avec dégazage

1- III- C- 1- Limitations anodiques

* En présence d'électrolyte support

L'électrode à goutte tombante de mercure n'est utilisée qu'en présence d'électrolyte support car sinon, aucun courant n'est détecté. La limitation du domaine d'électroactivité du dichlorométhane sur mercure se situe à +0,70 V par rapport à l'ECS (+0,25 V par rapport au ferrocène), que se soit avec ou sans dégazage. Il s'agit de l'oxydation du métal avec formation d'un complexe chlorure insoluble (certainement Hg_2Cl_2) qui est visible sur une électrode à goutte de mercure stationnaire, lors du tracé de la courbe retour.

Coutagne observe l'oxydation du mercure à +0,51 V par rapport au ferrocène. La différence vient du fait que le solvant qu'il utilise est anhydre et plus concentré en électrolyte (Bu_4NClO_4 0,5 M).

En ce qui concerne l'UME de platine, le domaine anodique est plus grand qu'avec une électrode de mercure. On obtient une barrière anodique à un potentiel de +1,25 V par rapport au système du ferrocène. Coutagne observe un domaine beaucoup plus large, limité à +2,28 V (par rapport à Fc^+/Fc)par la formation de phosgène et par l'oxydation de l'anion perchlorate en hexoxyde de chlore [**91**]. Il envisage également l'influence résiduelle de l'eau, en évoquant l'oxydation du platine vers +1,4 V selon les réactions:

$$Pt + H_2O + 2\ ClO_4^- - e \rightleftharpoons PtOH + H(ClO_4)_2^-$$
$$PtOH + 2ClO_4^- - e \rightleftharpoons PtO + H(ClO_4)_2^-$$
$$PtO + H_2O + 4\ ClO_4^- - 2\ e \rightleftharpoons PtO_2 + 2\ H(ClO_4)_2^-$$

Dans notre cas, il est plus probable que ce soit l'oxydation de l'eau sur le platine qui limite le domaine en oxydation car on n'observe pas sur la courbe retour la réduction, vers +0,4 V, de l'oxyde de platine.

* En absence d'électrolyte support

En absence d'électrolyte support, le domaine anodique est augmenté de plus de 0,5 V. Le milieu n'est plus suffisamment conducteur pour détecter une limite anodique bien définie du dichlorométhane.

1- III- C- 2- Limitations cathodiques

* En présence d'électrolyte support

La limitation du domaine cathodique, sur l'électrode à goutte tombante de mercure se situe à -0,80 V par rapport à l'ECS (-1,25 V par rapport à Fc^+/Fc) lorsque la solution n'est pas dégazée. Dans les mêmes conditions, sur l'UME de platine, le mur de réduction est à -0,60 V par rapport à l'ECS (-1,15 V par rapport au Fc^+/Fc). Puisque ces murs de réduction disparaissent après un barbotage d'azote, le domaine cathodique est donc limité par la réduction de l'oxygène s'il n'y a pas de dégazage.

Le signal dû à la présence d'oxygène est important, ce qui indique une forte solubilité du gaz. Si l'on admet l'égalité des coefficients de diffusion D_{O_2} et D_{Fc} et si l'on suppose la réduction directe de O_2 en H_2O, les valeurs de courants conduisent à une valeur de solubilité égale à 7.10^{-3} M. Si un seul électron est échangé [**82**], alors les valeurs de courants conduisent à une solubilité de 3.10^{-2} M.

Par contre, lorsque la solution est désaérée, la limite du domaine de réduction se situe à -2,00 V par rapport à l'ECS (-2,45 V par rapport à Fc^+/Fc) sur mercure et à -1, 60 V par rapport à l'ECS (-2,15 V par rapport à Fc^+/Fc) avec l'UME de platine.

Lorsque l'oxygène n'est plus présent en solution, Coutagne observe la limitation cathodique à -2,50 V par rapport à Fc^+/Fc que ce soit sur mercure ou sur platine, il déduit donc qu'il s'agit de la réduction du dichlorométhane suivant la réaction:

$$CH_2Cl_2 + e \rightleftharpoons CH_2Cl^\bullet + Cl^-$$

Mais comme on a pu le constater dans le tableau 3, la limitation cathodique du dichlorométhane saturé en eau est différente suivant que l'on utilise une électrode de platine (E_1 = -2, 15 V / Fc^+/Fc) ou de mercure (E_1 = -2, 45V / Fc^+/Fc). Cette limitation correspond certainement à la réduction de l'eau sur platine et sur mercure plutôt qu'à celle du dichlorométhane.

* En absence d'électrolyte support

Lorsque le domaine cathodique est tracé en absence d'électrolyte, on constate, de la même façon qu'en présence d'électrolyte, un élargissement du domaine après dégazage. Mais, du fait de la très faible conductivité du milieu il est difficile de donner une valeur exacte de potentiel de réduction de l'oxygène et de réduction de l'eau. Ils se situent de toutes façons au voisinage des potentiels de réduction en présence d'électrolyte.

1- III- D- LE FERROCENE DANS CH_2Cl_2

Le ferrocène a été étudié dans de nombreux solvants. Le système Fc^+/Fc est pris comme référence pour la détermination des coefficients de solvatation (hypothèse extrathermodynamique de Strehlow) [**92**]. Il permet la comparaison des potentiels avec d'autres solvants.

A une UME de Pt, le ferrocène donne une vague anodique à +0,55 V par rapport à l'ECS pont éthanol (Fig.23).

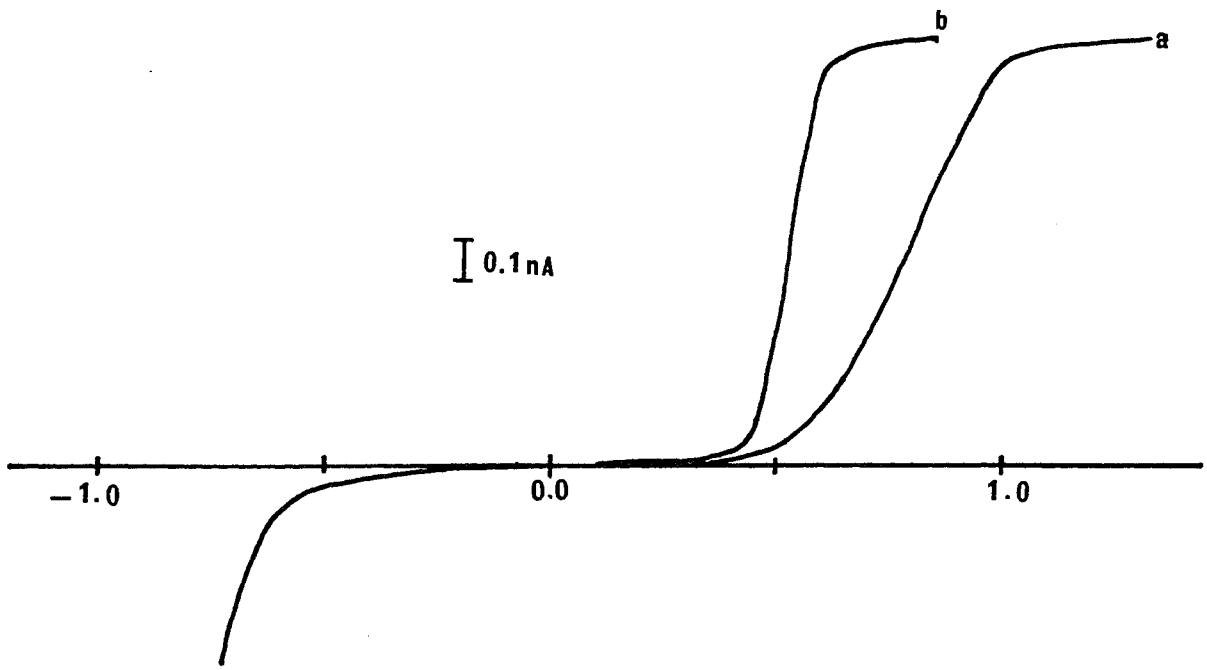


Fig.23 : Oxydation du ferrocène en présence et en absence d'électrolyte support, à une UME de Pt,
(a) Fc $1{,}5.10^{-4}$ M sans électrolyte (b) Fc $1{,}5.10^{-4}$ M + Bu_4NClO_4 4.10^{-4} M

La relation de Saito [**33**] : $i_{lim} = 4FnDrC$, (où i_{lim} est le courant limite de diffusion en A, F la constante de Faraday, r le rayon de l'électrode en cm, n le nombre d'électrons échangés et C la concentration en mol/cm^3, permet de déterminer le

coefficient de diffusion du ferrocène: D(Fc) = $1,5.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$. Cette valeur est environ deux fois plus faible que dans l'acétonitrile D(Fc) = $2,3.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$.

En absence d'électrolyte, les chutes ohmiques sont importantes. Mais une addition de 10^{-4} M de Bu_4NClO_4 pour 10^{-4} M de ferrocène les fait diminuer considérablement. Ceci a pour conséquence de redresser les courbes (Tableau 5).

Fc^+/Fc	$E_{3/4} - E_{1/4}$
en absence d'électrolyte	180 mV
avec Bu_4NClO_4	75 mV

Tableau 5 : Valeurs de $E_{3/4} - E_{1/4}$ de Fc^+/Fc en présence et en absence d'électrolyte

Aux électrodes de mercure classique et stationnaire le ferrocène donne une vague uniquement en présence de Bu_4NClO_4 à E = +0,44 V/ECS et à E = +0,45 V/ECS (Fig.24).

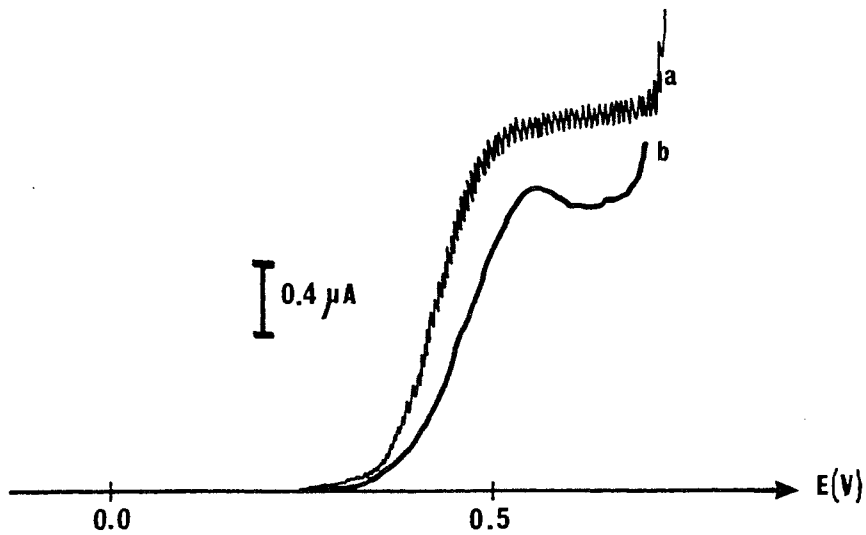


Fig.24 : Ferrocène dans CH_2Cl_2 à une électrode de mercure,
en présence de Bu_4NClO_4 10^{-2} M, ECS pont éthanol,
(a) à goutte tombante Fc $3,8.10^{-4}$ M, (b) à goutte stationnaire Fc 5.10^{-4} M

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2 : EFFET D'ELECTROLYTE EN MILIEU DISSOCIANT

2- I- ETUDE DES DIFFERENTS SYSTEMES DU CUIVRE DANS L'ACETONITRILE

2- I- A- INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la vérification expérimentale des hypothèses proposées.

Le solvant choisi doit posséder une permittivité diélectrique relativement élevée de façon à éviter la formation de paires d'ions. Le système Cu^{II}-Cu^{I}-Cu^{0} a été choisi car il rassemble tous les cas de figure : réduction, oxydation, espèce soluble, insoluble, système comportant une espèce intermédiaire. Les mélanges H_2O-CH_3CN à 50 et 2% en acétonitrile ont été retenus car ils sont dissociants et stabilisent le Cu^{I}. Dans le mélange à 2%, les ions Cu^{2+} sont stables vis-à-vis du mercure ce qui permet de les étudier à une électrode à goutte tombante ou stationnaire.

L'acétonitrile a déjà été envisagé pour l'étude des effets d'électrolyte sur le système de l'iode par B. Benzakour, et par C. Piatnicki sur le système du proton avec des résultats en bon accord avec la théorie.

Les différents systèmes du cuivre sont examinés dans deux parties distinctes: la première concerne les systèmes ne mettant en jeu que des espèces solubles, la deuxième est relative aux systèmes mettant en jeu des espèces insolubles et les réactions électrochimiques à deux étapes successives. L'emploi de perchlorates et de sulfates de Cu^{II} et de Cu^{I} permet de mettre en évidence l'effet de la charge du contre-ion. L'électrolyte support introduit est dans tous les cas le perchlorate de sodium.

Afin de vérifier que les ions Cu^{+} et Cu^{2+} ne sont pas engagés sous forme de complexe ou qu'ils ne réagissent pas avec l'eau pour donner des hydroxydes, des mesures de conductimétrie sont réalisées sur différentes solutions de sulfate et perchlorate de Cu^{I} et Cu^{II} dans CH_3CN à 50%.

Les rapports i/i_d théoriques, indiqués dans les différents tableaux, sont calculés à partir de la théorie établie par B. Benzakour (éq.36) et par M. Perdicakis (éq.50). On rappelle que B. Benzakour suppose égales les mobilités absolues de tous les ions et qu'elle ne prend pas en compte la migration des espèces formées à l'électrode. M. Perdicakis a comme point de départ la même hypothèse mais il ne néglige plus la migration de l'espèce formée à l'électrode.

2- I- B- 1er CAS : SYSTEMES ENGAGEANT DES ESPECES SOLUBLES

2- I- B- 1- Mesures de conductibilité

Elles sont faites sur différentes solutions de perchlorate et sulfate de Cu^{I} et Cu^{II} dans l'eau et dans CH_3CN 50%. Les tracés de $\Lambda = f(\sqrt{C})$ [**93**], où Λ représente la conductivité équivalente et C la concentration exprimée en éq.g/l, donnent des droites pour le Cu^{I} dans CH_3CN (Fig.25) et pour le Cu^{II} dans l'eau (Fig.26) et démontrent donc que, jusqu'à une concentration au moins égale à 10^{-3} M, les différents composés sont des électrolytes forts dans le milieu en question. La courbe du Cu^{II} dans CH_3CN 50% (Fig.27) est également linéaire dans le domaine de concentration utilisé (6.10^{-4} M à 3.10^{-3} M).

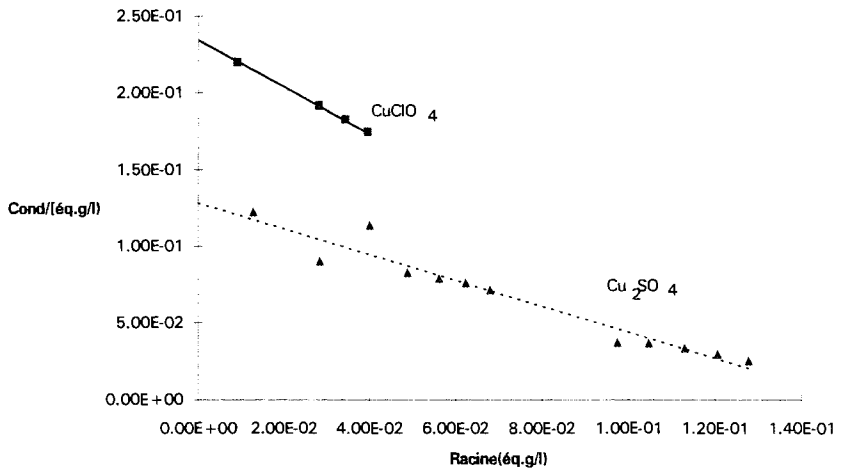


Fig.25 : Conductibilité équivalente de Cu(I) SO_4^{2-} et ClO_4^- dans CH_3CN 50 %

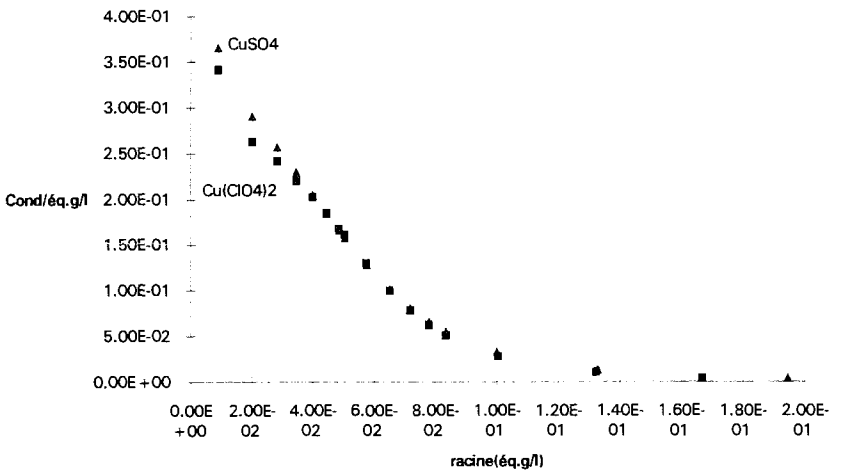


Fig.26 : Conductibilité équivalente de Cu(II) dans H_2O

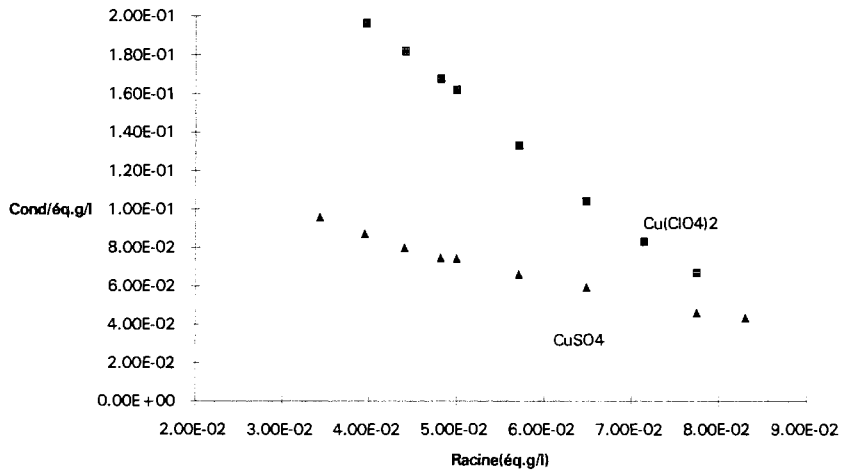


Fig.27 : Conductivité équivalente de Cu(II) dans CH_3CN 50 %

Les cas de l'oxydation du Cu^+ en Cu^{2+} et de la réduction du Cu^{2+} en Cu^+ sont étudiés dans les paragraphes qui suivent, lorsque le contre ion est un perchlorate ou un sulfate, de façon à mettre en évidence l'effet de la charge électrique du contre-ion. Cette étude est faite à une UME de Pt (CH_3CN 50%) et à une électrode de mercure à goutte tombante et stationnaire (EGG Park model 303A) (CH_3CN 2%).

2- I- B- 2- Etude du cuivre sur une UME de Pt

2- I- B- 2- a- $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$:

Les solutions de Cu^I sont préparées à partir de la réaction ($Cu^{II} + Cu^0$).

Les courbes voltampérométriques relatives à l'oxydation du perchlorate et du sulfate cuivreux sont représentées respectivement figures 28 et 29. Ces tracés ont été réalisés en présence et en absence d'électrolyte support.

Dans le cas de l'oxydation du perchlorate de cuivre (I), les courbes voltampérométriques sont mieux définies lorsque le balayage en potentiel s'effectue dans le sens des potentiels croissants. Le critère de Tomes (Tableau 5), est donc mesuré sur les vagues les plus "redressées". Ces valeurs indiquent que le système Cu^{II}/Cu^I est lent. Mais il est encore plus lent lorsque le contre-ion est le perchlorate.

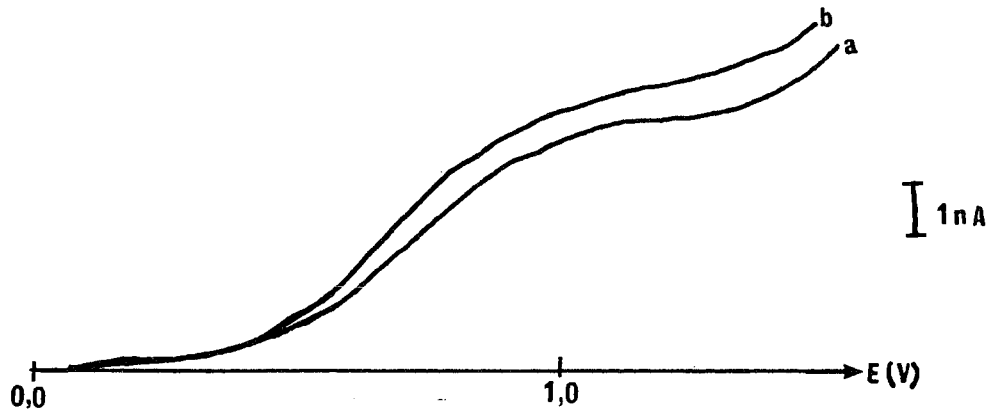


Fig.28 : tracé voltampérométrique de l'oxydation de $CuClO_4$ 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, UME Pt, Réf. ECS, 5 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

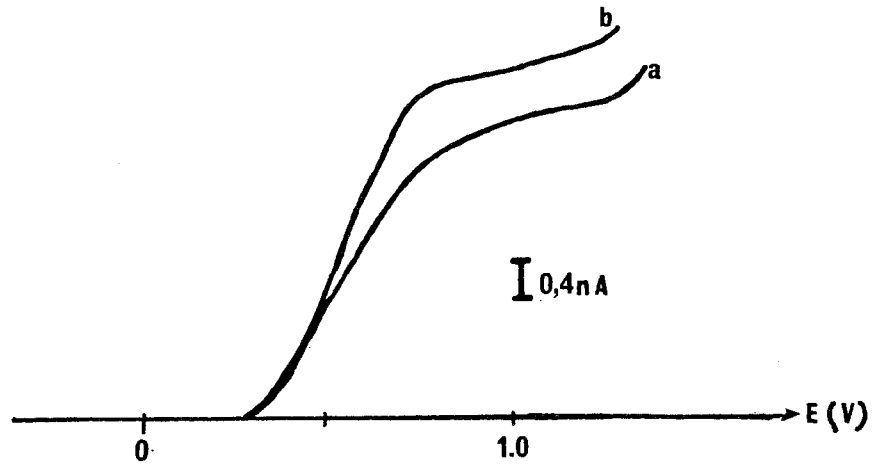


Fig.29 : tracé voltampérométrique de l'oxydation de Cu_2SO_4 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, UME Pt, Réf. ECS, 5 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

$Cu^I \rightarrow Cu^{II}$	milieu SO_4^{2-} sans élect.	milieu SO_4^{2-} avec élect.	milieu ClO_4^- sans élect.	milieu ClO_4^- avec élect.
$(E_{3/4} - E_{1/4})$	270 mV	180 mV	290 mV	290 mV

Tableau 5 : Critère de Tomes pour la réaction électrochimique Cu(I) → Cu(II) en milieu perchlorate et sulfate avec et sans $NaClO_4$ 0, 1 M.

Les effets d'électrolyte sont quantifiés par le rapport i/i_d. Les courants limites sont mesurés à E = + 1,10 V/ECS pour le sulfate cuivreux et à E = + 1,30 V/ECS pour le

perchlorate cuivreux. Pour une même concentration de Cu^I le courant limite est plus faible en absence qu'en présence d'électrolyte: i/i_d est égal respectivement à 0,9 et 0,8 pour le sulfate et le perchlorate cuivreux. Ceci s'explique aisément qualitativement, puisqu'en absence d'électrolyte les ions Cu^+ migrent dans la direction opposée à la diffusion.

On peut modéliser cette réaction électrochimique par le schéma représenté Fig.30. Les valeurs de x et y sont calculés pour $|z_a| = z_c = n = 1$ à partir des équations 41 et 42 données dans le chapitre précédant.

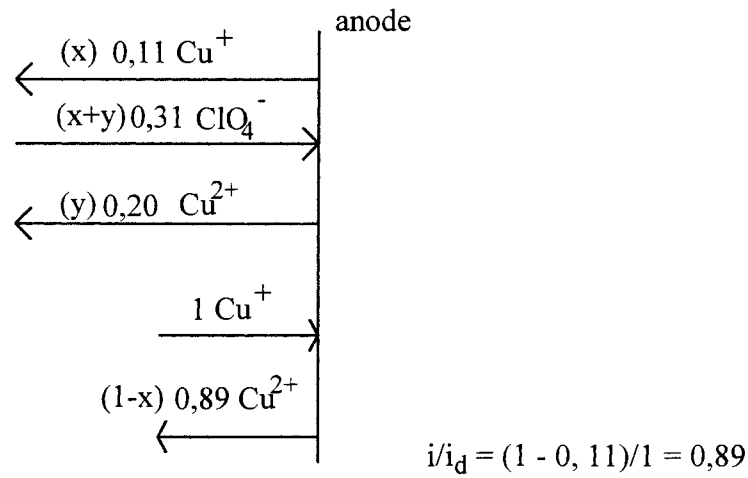


Fig.30 : Modélisation de l'oxydation du Cu(I) milieu ClO_4, x = 0,11 et y = 0,20 dans CH_3CN 50%

Le même schéma peut être envisagé dans le cas des ions sulfate comme contre-ion. Les valeurs de x et y sont respectivement 0,08 et 0,15. Le rapport i/i_d est alors égal à 0,92. Les valeurs expérimentales et théoriques de i/i_d sont rassemblées dans le Tableau 6.

$Cu^{I+} \rightarrow Cu^{II+}$		$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$ **Amatore**	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$ **éq.36 Benzakour**	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$ **éq.50 Perdicakis**
SO_4^{2-}	**UME Pt**	0,9 ± 0, 1	—	0,75	0,92
ClO_4^-	**UME Pt**	0,8 ± 0, 1	0,85	0,66	0,89

Tableau 6 : valeurs de i/i_d concernant l'oxydation du Cu^I dans l'acétonitrile à 50% $NaClO_4$ 0,1 M

On peut remarquer une bonne corrélation entre l'expérience et les valeurs théoriques obtenues par l'équation de M. Perdicakis.

Les valeurs de i/i_d confirment que l'effet de sel est plus marqué avec l'ion ClO_4^-. Pour l'oxydation du Cu^+ en Cu^{2+}, ou d'un cation en général, cet effet est peu prononcé car les ions Cu^{2+} formés à l'électrode ont une charge plus importante et peuvent transporter une partie du courant par migration.

2- I- B- 2- b- $Cu^{II+} \rightarrow Cu^{I+}$

Ne considérant dans cette partie que les espèces solubles, on s'intéresse à la première vague de réduction du Cu^{II} en Cu^{I} dans CH_3CN 50% (fig.31 et 32). Les courbes voltampérométriques tracées à 50 $mV.s^{-1}$ présente un courant limite environ 10 % plus grand que pour une vitesse de balayage de 5 $mV.s^{-1}$. Le balayage rapide est surtout utile pour l'étude de la 2ème vague.

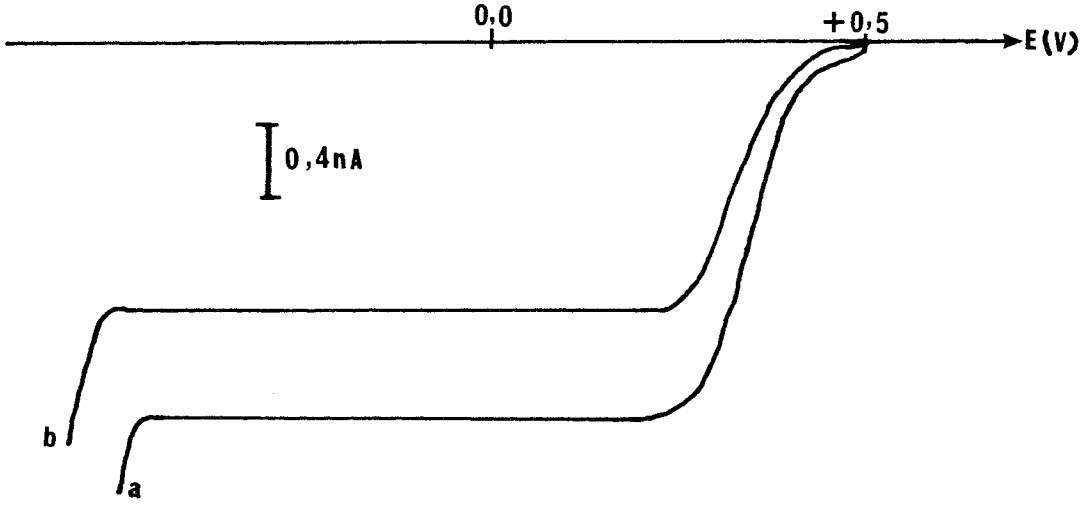


Fig.31 : tracé voltampérométrique de la première vague de réduction du $Cu(ClO_4)_2$ 10^{-3} M dans le CH_3CN 50% à une UME de Pt, réf. ECS, 5 $mV.s^{-1}$,
(a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 0, 1M

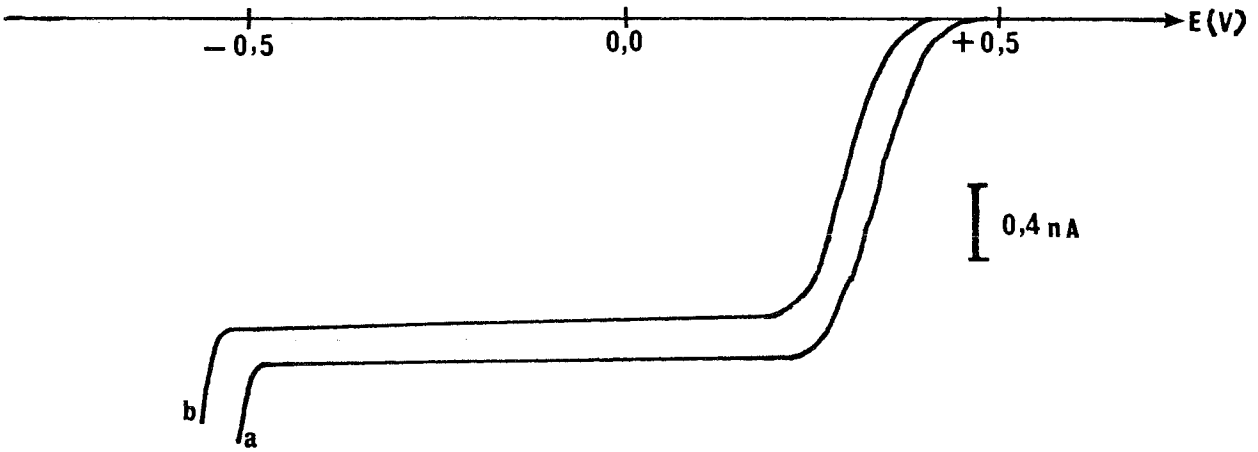


Fig. 32 : tracé voltampérométrique de la première vague de réduction du $CuSO_4$ 10^{-3} M dans le CH_3CN 50% à une UME de Pt, réf. ECS, 5 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 0,1M

Contrairement au système $Cu^I \rightarrow Cu^{II}$, l'électrolyte a peu d'influence sur l'allure de la courbe. Ici encore, le système du sulfate cuivrique est plus rapide que celui du perchlorate (Tableau 7).

$Cu^{II} \rightarrow Cu^I$	milieu SO_4^{2-} sans élect.	milieu SO_4^{2-} avec élect.	milieu ClO_4^- sans élect.	milieu ClO_4^- avec élect.
$(E_{3/4} - E_{1/4})$	50 mV	50 mV	80 mV	80 mV

Tableau 7 : Critère de Tomes pour la réaction électrochimique Cu(II) → Cu(I) en milieu perchlorate et sulfate avec et sans $NaClO_4$ 0,1 M.

Pour une même concentration de Cu^{2+}, le courant limite est plus élevé en absence qu'en présence d'électrolyte. C'est un cas de migration favorable puisque les ions Cu^{2+} migrent, en absence d'électrolyte, dans la même direction que la diffusion.

Pour quantifier les effets d'électrolyte, les rapports i/i_d sont mesurés à -0,1V/ECS. On obtient expérimentalement une valeur de i/i_d égale à 1,2 et 1,4 respectivement pour le sulfate et le perchlorate cuivrique.

Il est possible de modéliser cette réaction électrochimique ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$) à une UME à disque par la théorie établie B. Lomaglio et M. Perdicakis (fig.33). Les valeurs de x et y sont calculées pour $z_c = 2$, et $|z_a| = n = 1$ à partir des équations 46 et 47.

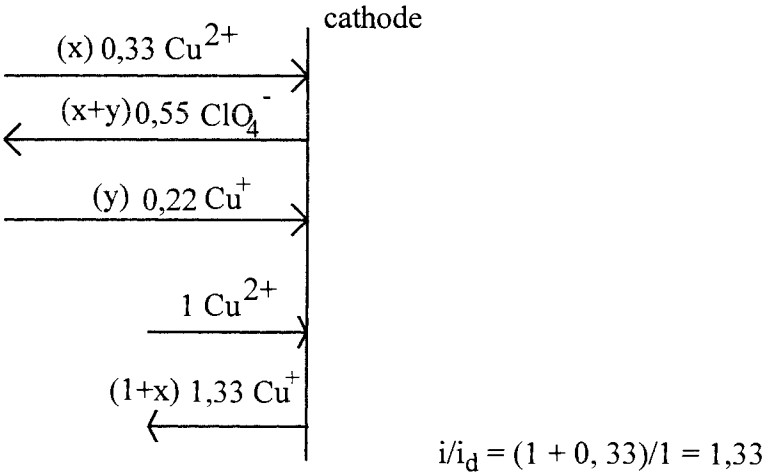


Fig. 33 : modélisation de la première vague de réduction du $Cu(ClO_4)_2$

Le même schéma peut être envisagé dans le cas des sulfates, les valeurs de x et y sont alors respectivement égales à 0,22 et 0,13 et $i/i_d = 1,22$.

Les différents résultats sont regroupés dans les tableaux 8.

$Cu^{II+} \rightarrow Cu^{I+}$ CH_3CN 50%		$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$ **Amatore**	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$ **éq.36 Benzakour**	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$ **éq.50 Perdicakis**
SO_4^{2-}	**UME Pt**	1,2 ± 0,1	—	1,33	1,22
ClO_4^-	**UME Pt**	1,4 ± 0,1	1,27	1,50	1,33

Tableau 8 : valeurs de i/i_d concernant la réduction du Cu^{II} en Cu^{I} dans l'acétonitrile à 50%

Comme pour l'oxydation du Cu^{I}, les valeurs obtenues à partir de la relation de M. Perdicakis (éq.50), qui prend en compte la migration de l'espèce formée à l'électrode, se rapprochent sensiblement des valeurs expérimentales.

On remarque dans cet exemple, ou pour la réduction d'un cation en général, que l'influence du contre-ion est importante. Plus sa charge est faible, en valeur absolue, plus l'effet de migration est marqué.

2- I- B- 3- Etude du système $Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$ à une électrode de mercure

Le domaine d'électroactivité en oxydation sur mercure est restreint par l'oxydation du mercure à + 0,3 V/ECS. L'oxydation du Cu^{+} n'est visible qu'en milieu riche en eau (H_2O-CH_3CN 98-2%).

Deux types d'électrode sont utilisés: une électrode à goutte tombante et une à goutte stationnaire. Les courants mesurés sont de l'ordre du µA, ce ne sont donc pas des ultramicroélectrodes. Il est toutefois important de savoir s'il est possible de tracer des voltampérogrammes en absence délibérée d'électrolyte et si oui, de comparer les rapports i/i_d obtenus avec ceux d'une UME de Pt.

L'électrode à goutte de mercure stationnaire présente un régime de diffusion sphérique, comme les UME à disque, en supposant qu'aucun phénomène de convection n'intervienne. En réalité, les voltampérogrammes sont légèrement perturbés par la convection. Les valeurs expérimentales des rapports i/i_d détermineront si le comportement de cette électrode est proche de celui d'une UME.

Pour calculer les rapports théoriques i/i_d à l'électrode à goutte de mercure tombante, l'équation de C. Piatnicki (éq.20) est utilisée en supposant que les conductivités limites équivalentes dans l'eau et dans le mélange H_2O-CH_3CN 2% sont égales:

$$\lambda_{Cu^{2+}} = 53,6$$

$$\lambda_{ClO_4^-} = 67,4$$

$$\text{et } \lambda_{SO_4^{2-}} = 80,0.$$

Comme à une UME de Pt, le voltampérogramme est tracé en présence et en absence délibérée d'électrolyte support sur l'électrode à goutte tombante de Hg (Fig. 34) et sur l'électrode à goutte stationnaire de Hg (Fig. 35) dans le cas du perchlorate cuivrique. Les courbes pour le sulfate cuivrique ne sont pas présentées mais sont tout aussi bien définies. Le tableau 9 rassemble les rapports i/i_d pour les deux contre-ions pour les trois types d'électrodes.

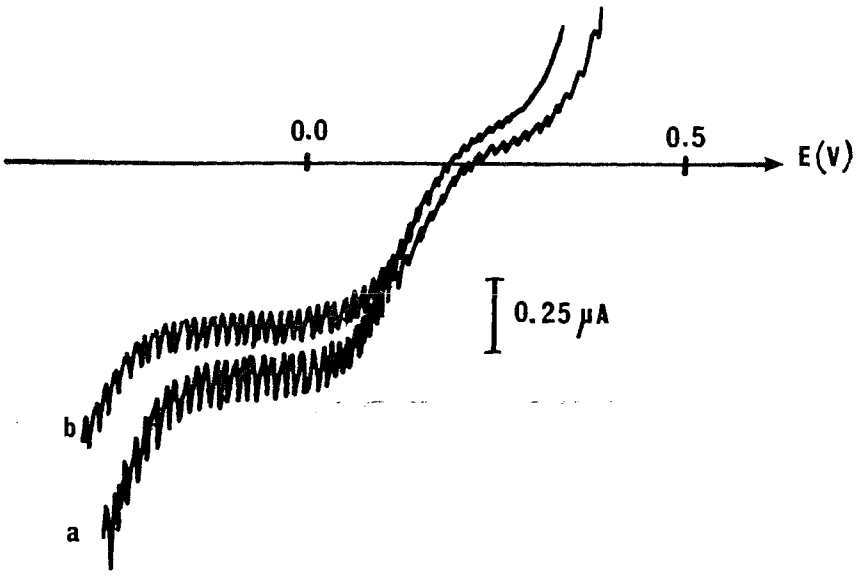


Fig. 34 : tracé voltampérométrique de la première vague de réduction du $Cu(ClO_4)_2$ 5.10^{-4} M dans le CH_3CN 2% à une électrode à goutte de Hg tombante, réf. ECS, 2 $mV.s^{-1}$,(a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 0,1M

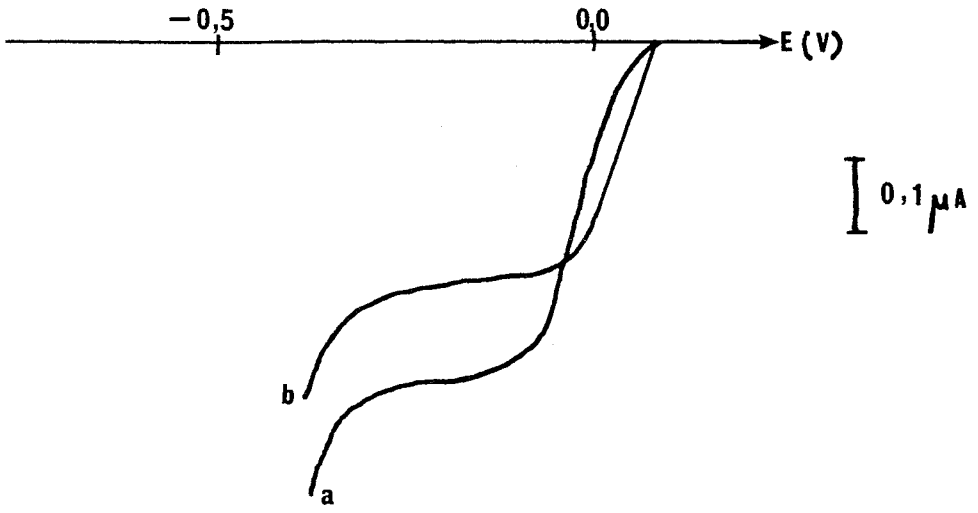


Fig. 35 : tracé voltampérométrique de la première vague de réduction du $Cu(ClO_4)_2$ 5.10^{-4} M dans le CH_3CN 2% à une électrode à goutte de Hg stationnaire, réf. ECS, 5 $mV.s^{-1}$,(a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 0,1M

$Cu^{II+} \rightarrow Cu^{I+}$ CH_3CN 2%		$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	éq.20 Piatnicki	éq.36 Benzakour	éq.50 Perdicakis
SO_4^{2-}	Hg goutte stationnaire	1, 1 ± 0, 1	—	1, 33*	1, 21*
	UME Pt ds 50%	1,2 ± 0, 1	1,33	1,33	1,21 (1,22**)
ClO_4^-	Hg goutte tombante	1,3 ± 0,1	1,66	—	—
	Hg goutte stationnaire	1,4 ± 0,1	—	1,50*	1,30* (1, 33**)
	UME Pt ds 50%	1,4 ± 0,1	2,00	1,50	1,30 (1,33**)

Tableau 9 : valeurs de i/i_d concernant la réduction du Cu(II) en Cu(I) dans l'acétonitrile à 2%, * théorie pour une UME, ** en supposant $x^2 << x$.

Le rapport expérimental i/i_d obtenu à l'électrode à goutte stationnaire est en bon accord avec la théorie définie pour une UME.

Le comportement de l'électrode à goutte de mercure stationnaire semble se rapprocher de celui d'une UME. Nous avons constaté le même comportement lors de l'étude de la réduction du proton ($HClO_4$ 10^{-3} M) dans H_2O en absence et en présence de KNO_3 10^{-1} M: $(i/i_d)_{él.Hg\ stat.} = 1, 9$ et $(i/i_d)_{UME\ Pt} = 1, 9$ [**94**].

L'expérience montre peu de différence entre les deux électrodes de mercure. Pourtant la convection intervient de manière importante sur l'électrode à goutte tombante. L'équation de C. Piatnicki (éq.20) aboutit à un effet de migration trop important si on admet que les conductivités limites sont identiques dans l'eau et dans le mélange H_2O-CH_3CN 2%. Cet écart, ou une partie, peut être dû à la migration de l'espèce formée à l'électrode.

2- I- C- 2ème CAS : SYSTEMES ENGAGEANT DES ESPECES INSOLUBLES

Nous étudions ici les rapports i/i_d des systèmes qui font intervenir le cuivre métallique Cu^0, c'est-à-dire les réactions électrochimiques suivantes:

* $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ dans l'eau
* $Cu^{+} \rightarrow Cu^0$ dans les mélanges H_2O-CH_3CN (50-50% et 98-2%)
* $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^0$ dans les mélanges H_2O-CH_3CN (50-50% et 98-2%)

Le mécanisme réactionnel à deux étapes successives est susceptible de nous faire comprendre comment intervient l'effet de migration de l'espèce intermédiaire formée à l'électrode sur les courants limites. Il est également intéressant de voir si les hypothèses avancées par M. Perdicakis sont applicables dans ce cas.

Les systèmes sont étudiés, comme précédemment, sur les trois types d'électrodes déjà utilisées: l'UME de platine, l'électrode à goutte de mercure tombante et stationnaire.

2- I- C- 1- $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ dans l'eau

2- I- C- 1- a- Etude sur l'UME de Pt

Dans ce cas, la migration de l'espèce formée à l'électrode n'intervient pas puisqu'il s'agit d'une espèce métallique. Le dépôt se formant à l'électrode modifie sa nature, sa taille et peut provoquer une perturbation de la détermination du rapport i/i_d.

Les courbes voltampérométriques de la réduction de Cu^{2+} (10^{-3} M) sur une UME de platine sont donc établies avec une vitesse de balayage élevée (50 $mV.s^{-1}$) afin d'éviter le dépôt d'une trop grande quantité de Cu^0 sur l'électrode, qui modifie non seulement la nature mais également la taille de l'électrode.

Les figures 36 et 37 réprésentent la réduction du perchlorate et du sulfate cuivrique dans l'eau avec et sans électrolyte support ($NaClO_4$).

Dans les deux cas, les courants limites sont mesurés à un potentiel de -0,5 V/ECS, sur les courbes aller (des potentiels positifs vers les négatifs). Les résultats théoriques et expérimentaux de ces deux systèmes, sont regroupés dans le tableau 10.

$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ H_2O		$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$ Cu^{2+} 10^{-3}M	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$ Cu^{2+} 5.10^{-2}M	éq.20 Piatnicki	éq.36 Benzakour
SO_4^{2-}	UME Pt	1,6 ± 0,1 ce travail	2,0 ± 0,1 [95]	2,0	2,0
ClO_4^-	UME Pt	1,8 ± 0,1 ce travail	3,0 ± 0,1 [95]	3, 0	3,0

Tableau 10 : valeurs de i/i_d concernant la réduction du Cu^{2+} en Cu^0 dans l'eau

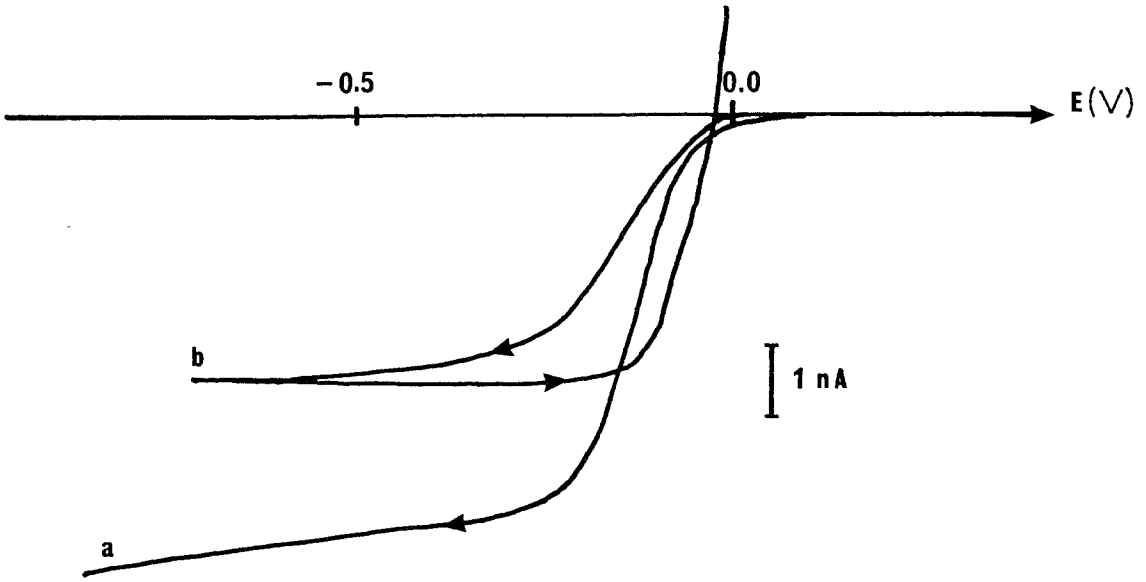


Fig.36 : tracé voltampérométrique de la réduction du $CuSO_4$ 10^{-3} M dans H_2O à une UME de Pt, réf. ECS, 50 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

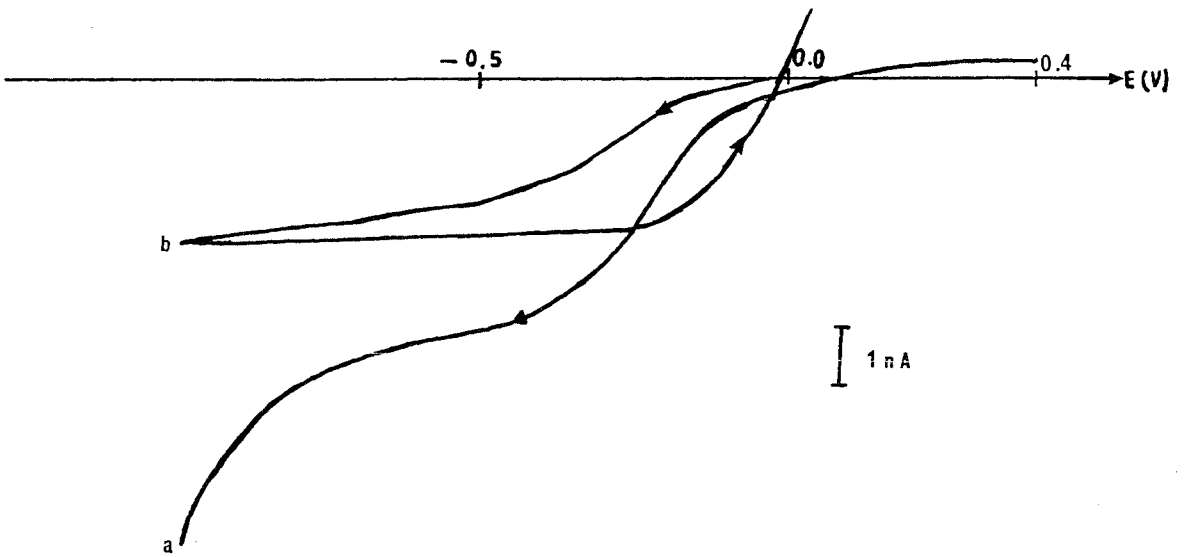


Fig.37 : tracé voltampérométrique de le réduction $Cu(ClO_4)_2$ 10^{-3} M dans H_2O, à une UME Pt, réf. ECS, 50 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

Des manipulations ont été réalisées par B. Lomaglio [**95**] avec des concentrations initiales en Cu^{2+} élevées, de l'ordre de 5.10^{-2} M et une vitesse de balayage encore plus rapide (500 $mV.s^{-1}$). La cristallisation du cuivre est alors quasi-immédiate, les courbes aller/ retours sont identiques et les valeurs expérimentales de i/i_d correspondent effectivement aux valeurs prévues par la théorie (2,0 et 3,0 respectivement pour le sulfate et le perchlorate de cuivre (II)).

Dans le cas d'une concentration en Cu^{2+} plus faible (10^{-3} M), il est difficile de déterminer une valeur rigoureuse du courant de diffusion car les courbes aller et retour, en absence d'électrolyte support, ne sont pas superposables même à 50 $mV.s^{-1}$ (Fig.37). En se plaçant à E = -0,5 V/ECS, les valeurs de i/i_d obtenues à l'UME de platine, sur les tracés "aller", sont nettement inférieures à celles prévues par la théorie (en particulier pour les perchlorates 1,8 au lieu de 3,0). Nous ne connaissons pas, pour le moment, les raisons de cette différence de comportement. Il s'agit peut-être d'une vitesse différente de germination du cuivre à l'électrode selon les conditions de concentration en Cu^{2+}.

C'est pourquoi l'étude du viologène pourrait être envisagée. C'est un système comportant également deux étapes successives mais où il pourrait ne pas y avoir de génération d'espèces insolubles.

2- I- C- 1- b- Electrodes de mercure

Lors de l'utilisation de l'électrode à goutte de mercure tombante et stationnaire, l'ajout d'un tensioactif, tel que le rouge de méthyle, est nécessaire pour limiter les problèmes de maxima polarographiques. En absence d'électrolyte support, et sur l'électrode de mercure à goutte tombante, le tracé du sulfate de cuivre (II) est toujours perturbé. Mais le maximum se trouvant au milieu du palier, on supposera qu'il ne modifie pas le courant limite.

En présence comme en absence d'électrolyte support, la vague de réduction du Cu^{2+} en Cu^0 dans l'eau est bien définie (Fig.38, 39). Le potentiel de demi-vague est de 0,00 V/ECS à l'électrode à goutte tombante et -0,25 V/ECS à l'électrode à goutte stationnaire.

Les différents courants limites ont été mesurés à un potentiel égal à -0,75 V/ECS à l'électrode de mercure stationnaire, et -0.40 V à l'électrode à goutte tombante.

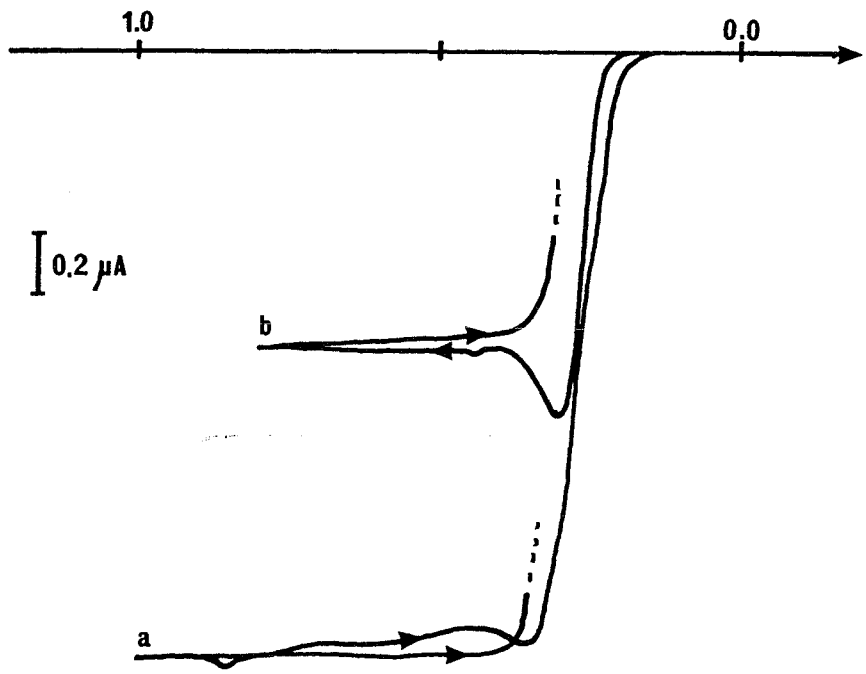


Fig.38 : tracé voltampérométrique de la réduction du $CuSO_4$ 10^{-3} M dans H_2O à une électrode à goutte de mercure stationnaire, réf. ECS, 2 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

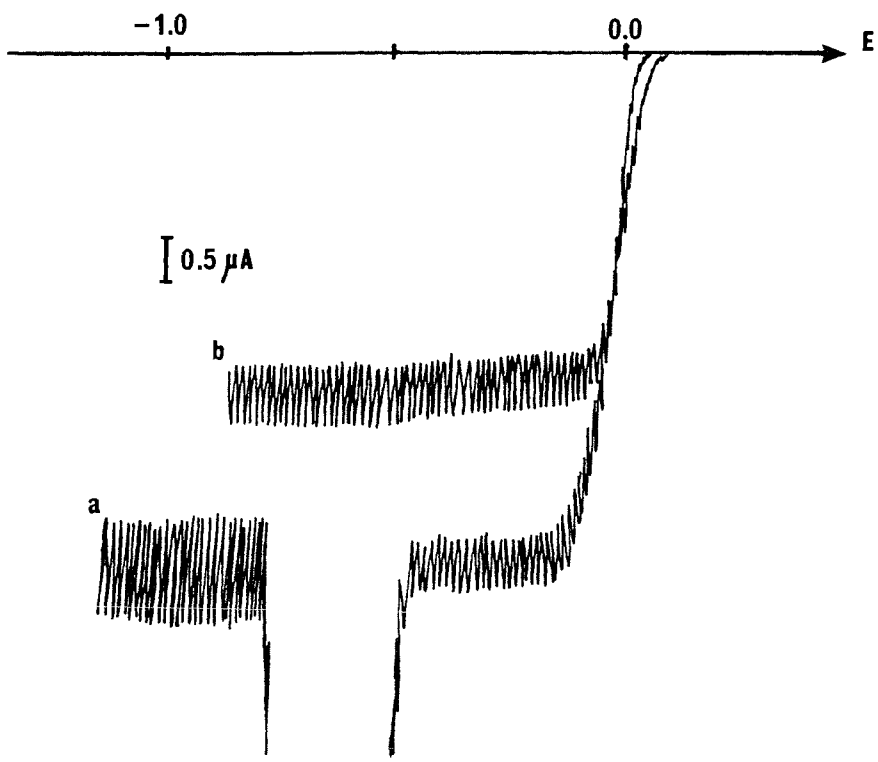


Fig.39 : tracé voltampérométrique de la réduction du $CuSO_4$ 10^{-3} M dans H_2O à une électrode à goutte de mercure tombante, réf. ECS, 2 $mV.s^{-1}$,
(a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M,

$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ H_2O		$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	éq.20 Piatnicki	éq.36 Benzakour
SO_4^{2-}	Hg goutte tombante	1,6 ± 0,1	1,82	___
	Hg goutte stationnaire	1,6 ± 0,1	2,00 *	2,00 *
	UME Pt	1,6 ± 0,1 (10^{-3} M) 2,0 ± 0,1 (5.10^{-2} M)	2,00	2,00
ClO_4^-	Hg goutte tombante	2,0 ± 0,1	2,32	___
	Hg goutte stationnaire	2,6 ± 0,1	3,00 *	3,00 *
	UME Pt	1,8 ± 0,1 (10^{-3} M) 3,0 ± 0,1 (5.10^{-2} M)	3,00	3,00

Tableau 11 : valeurs de i/i_d concernant la réduction du Cu^{2+} en Cu^0 dans l'eau, * théorie pour une UME

En polarographie classique, en milieu perchlorate et sulfate, les valeurs expérimentales et théoriques données par l'équation de C. Piatnicki (Cf tableau 11) sont relativement proches, en remarquant tout de même une légère différence due probablement à une sur-estimation du nombre d'ions Cu^{2+} qui participent à la migration.

Comme dans le cas de la première vague de réduction du Cu^{2+} dans CH_3CN, l'électrode à goutte stationnaire se rapproche de la théorie proposée pour une UME.

Nous rappelons ici, les résultats de S. Daniele et de son équipe [**96**] obtenus à une UME de mercure lors de l'étude de la redissolution anodique du cadmium et du plomb dans l'eau, en présence et en absence d'électrolyte support. Il obtient un rapport i/i_d de 3,0 conforme aux prévisions et aux résultats expérimentaux en milieu concentré. Dans ce type d'électrode, le problème de germination ne se pose pas puisque l'on aboutit à la formation d'un amalgame.

2- I- C- 2- $Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$ dans l'acétonitrile

2- I- C- 2- a- Sur une ultramicroélectrode de platine

Les solutions de Cu^{I} sont préparées à partir de la réaction ($Cu^{II} + Cu^{0}$).

Les figures 40 et 41 représentent les tracés voltampérométriques du sulfate et du perchlorate cuivreux dans l'acétonitrile à 50% à une UME de platine. La vitesse de balayage utilisée est 50 $mV.s^{-1}$ de façon à ne pas avoir un dépôt trop important à l'électrode. Le potentiel de demi-vague est égal à -0,50 V /ECS, en présence comme en absence d'électrolyte support. Dans les deux cas, et à 50 $mV.s^{-1}$, les tracés aller et retour au niveau du palier de diffusion sont identiques, contrairement à la réduction du Cu^{2+} dans l'eau. Les courants limites sont mesurés à E = -0,75 V /ECS. Le tableau 12 donne les rapports i/i_d avec ClO_4^- et SO_4^{2-} comme contre-ion.

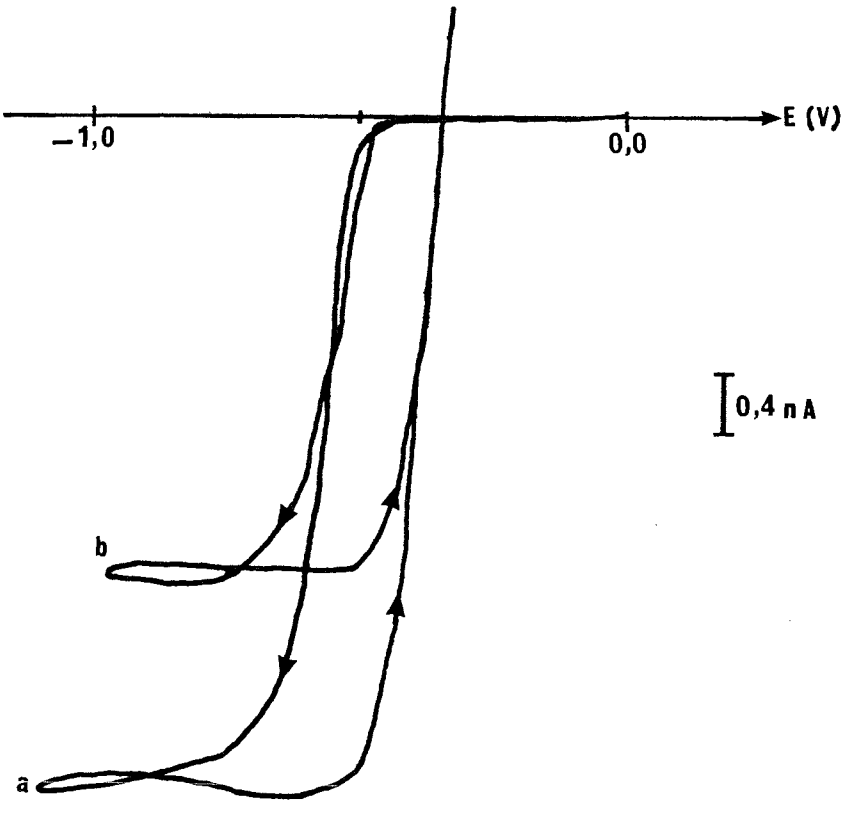


Fig.40 : tracé voltampérométrique de la réduction du Cu_2SO_4 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, UME Pt, réf. ECS, 50 $mV.s^{-1}$,
(a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

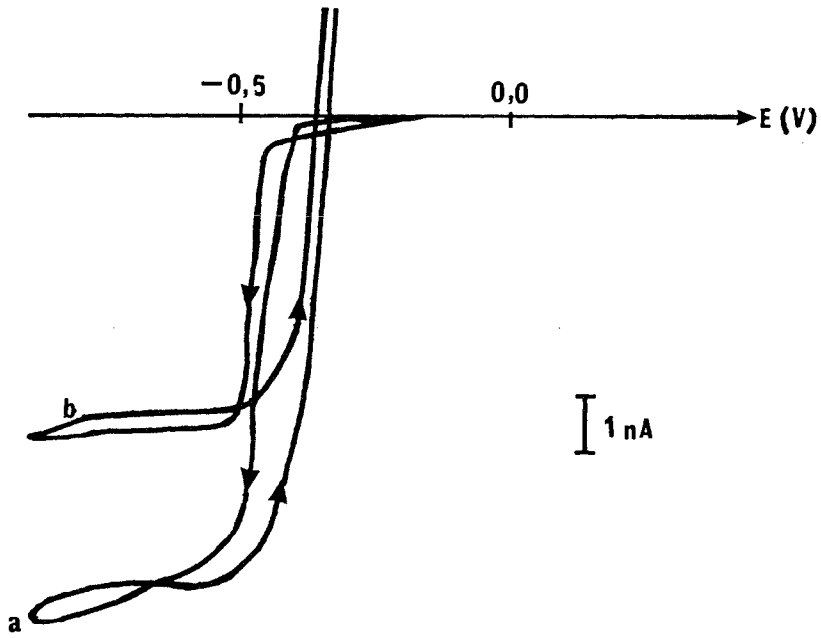


Fig.41 : tracé voltampérométrique de la réduction du $CuClO_4$ 2.10^{-3} M dans CH_3CN 50%, UME Pt, réf. ECS, 50 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

$Cu^+ \rightarrow Cu^0$ UME Pt	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$ CH_3CN 50%	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{théo.}$
ClO_4^-	$1,6 \pm 0,1$	2, 0
SO_4^{2-}	$1,4 \pm 0,1$	1, 5

Tableau 12 : valeurs de i/i_d concernant la réduction du Cu^+ en Cu^0 dans CH_3CN à 50% à une UME de Pt

En présence d'électrolyte support, les courants limites de diffusion du Cu^I en réduction et en oxydation sont égaux. La réduction du sulfate cuivreux donne des résultats très proches de la théorie. Par contre, le perchlorate cuivreux donne des rapports expérimentaux plus éloignés de la théorie, ce qui explique le faible effet du

contre-ion observé. Travailler, comme dans l'eau en milieu concentré, n'est pas sans difficulté car le Cu(I) n'est pas très soluble.

2- I- C- 2- b- Electrodes de mercure

Les résultats obtenus pour la réduction du sulfate cuivreux sur les différentes électrodes sont rassemblés dans le Tableau 13. Les courbes sont représentées Fig. 42 à 45. Des difficultés expérimentales interviennent, essentiellement dans le cas de la réduction du perchlorate de Cu^I 2.10^{-3} M. Son courant limite de diffusion en absence d'électrolyte support n'est pas reproductible (d'une solution à l'autre), alors que celui en présence de $NaClO_4$ 0,1 M est identique et correspond à celui d'une solution de Cu_2SO_4 à la même concentration. Ce phénomène peut être lié à la co-adsorption du contre-ion sur le mercure.

On peut néanmoins observer dans les deux cas, un courant cathodique plus grand en absence d'électrolyte support, du fait de la migration favorable de l'ion Cu^+. Mais le contre-ion a peu d'influence.

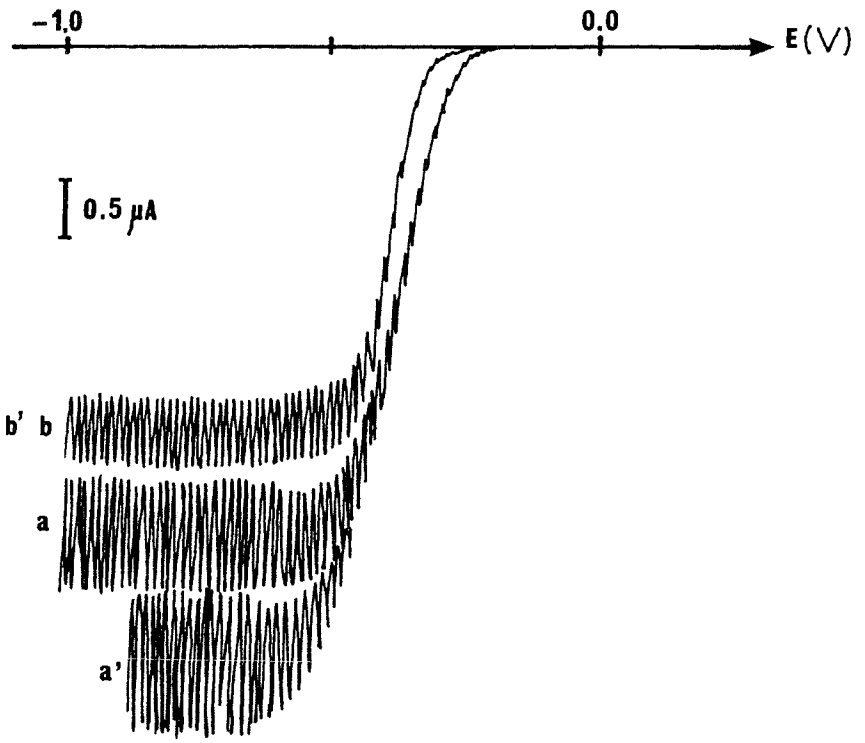


Fig.42 : courbes i-E de le réduction du $CuClO_4$ 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, Hg goutte tombante, réf. ECS, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M autre solution (a') sans électrolyte, (b') avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

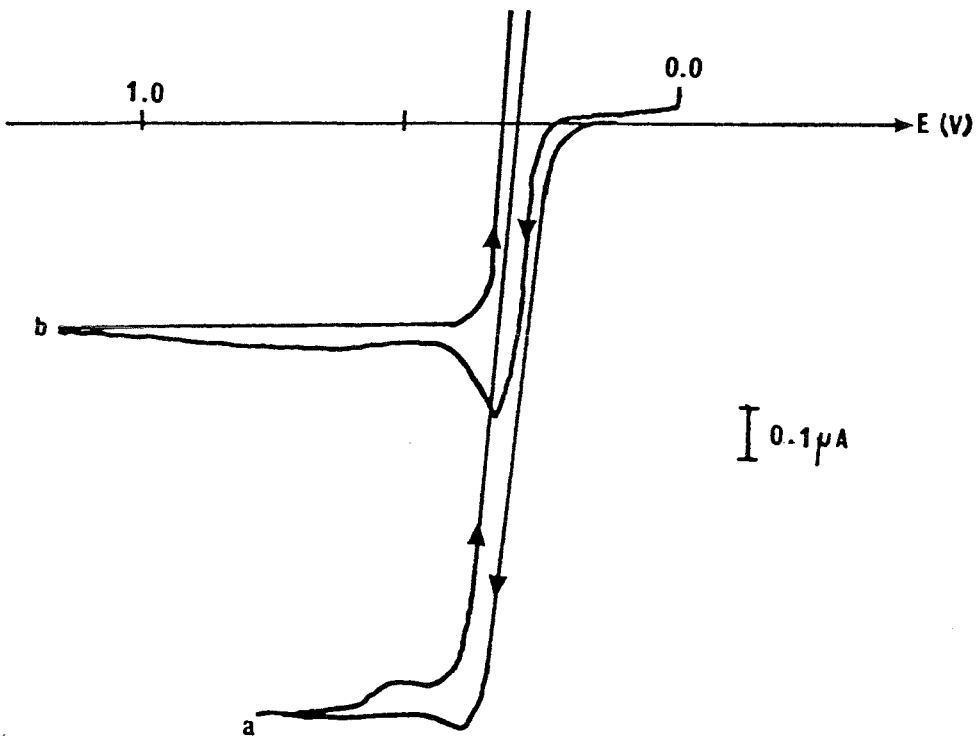


Fig.43 : courbes i-E de le réduction du $CuClO_4$ 2.10^{-3} M dans CH_3CN 50%, Hg goutte stationnaire, réf. ECS, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

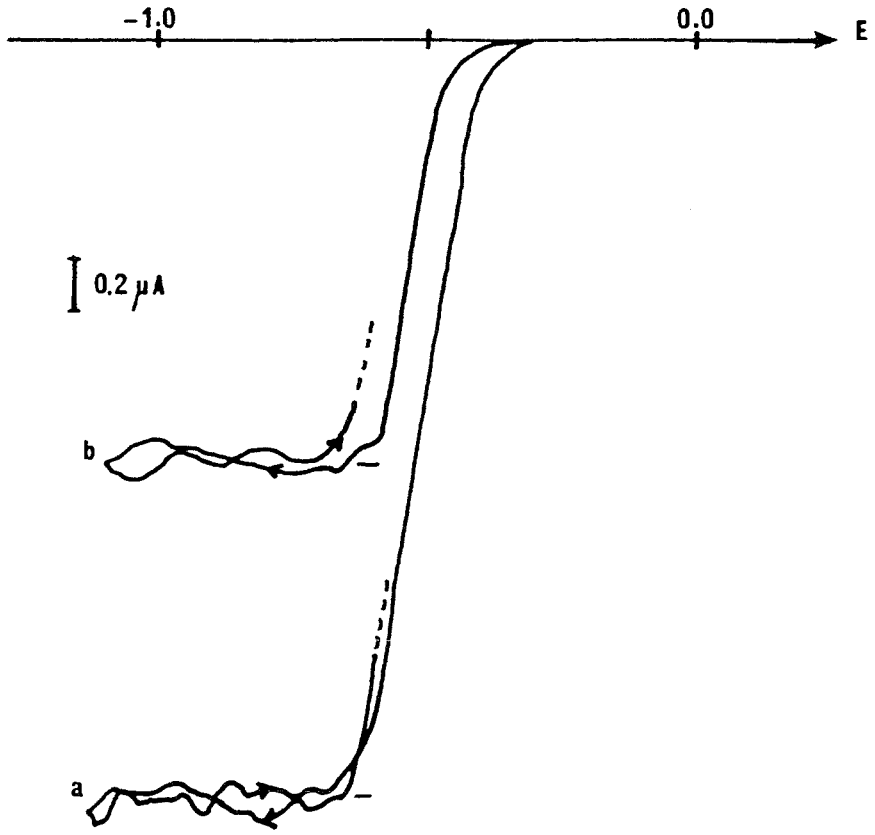


Fig.44 : courbes i-E de le réduction du Cu_2SO_4 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, Hg goutte stationnaire, réf. ECS, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

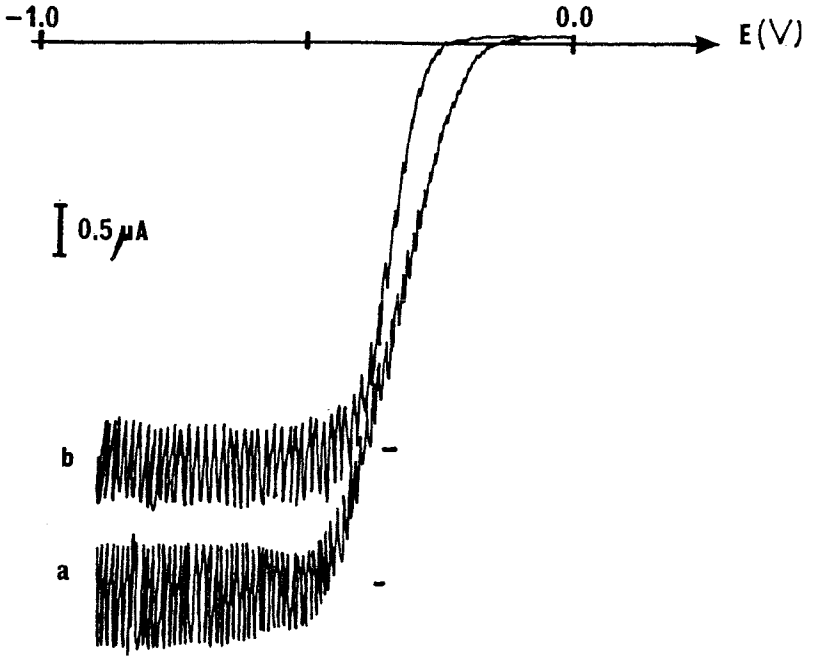


Fig.45 : courbes i-E de le réduction du Cu_2SO_4 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, Hg goutte tombante, réf. ECS, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

$Cu^+ \rightarrow Cu^0$ CH_3CN 50%		$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	éq.20 Piatnicki	éq.36 Benzakour
SO_4^{2-}	Hg goutte tombante	1, 3 ± 0, 1	1, 1**	___
	Hg goutte stationnaire	1, 8 ± 0, 1	2, 00 *	2, 00 *
	UME Pt	1, 4 ± 0, 1	2, 00	2, 00

Tableau 13 : valeurs de i/i_d concernant la réduction du Cu^+ en Cu^0 dans CH_3CN 50 %, * théorie pour une UME

** L'équation de C. Piatnicki pour une électrode à goutte de mercure est calculée à partir des conductibilités équivalentes dans l'eau en considérant λ_{Cu^+} égale à λ_{Ag^+}. Elle donne en première approximation une bonne prévision des effets de migration.

Le fait que le rapport i/i_d soit seulement égal à 1,4 à l'UME de Pt peut provenir, comme dans le cas de la réduction du Cu^{2+} dans l'eau, de la vitesse trop faible de germination du cuivre à l'électrode, mais le Cu(I) est difficilement soluble à concentration élevée.

2- I- C- 3- $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ dans l'acétonitrile

Il s'agit d'étudier la vague globale de réduction du Cu^{II} en Cu^0 dans CH_3CN et de voir l'influence apportée par l'existence de l'espèce intermédiaire (Cu^I) sur le rapport i/i_d. Ces résultats seront comparés avec ceux obtenus dans l'eau.

2- I- C- 2- a- Etude sur l'UME de Pt

Les voltampérogrammes sont également tracés à $50mV.s^{-1}$ (Fig.46 et 47) de façon à éviter des dépôts trop importants sur l'UME.

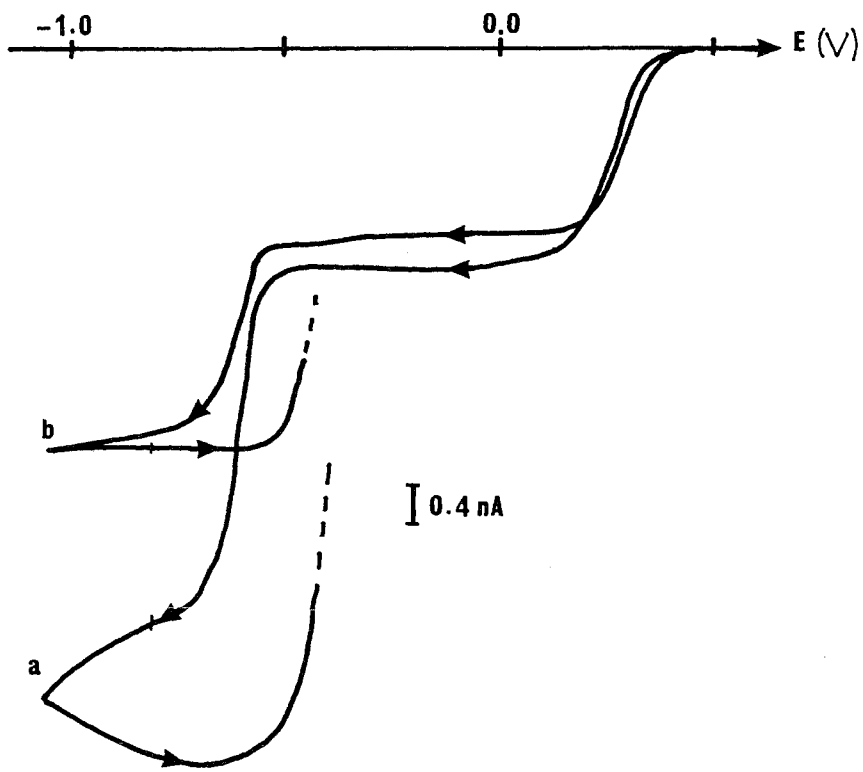


Fig.46 : Réduction du $CuSO_4$ 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, UME Pt, réf. ECS, 50 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

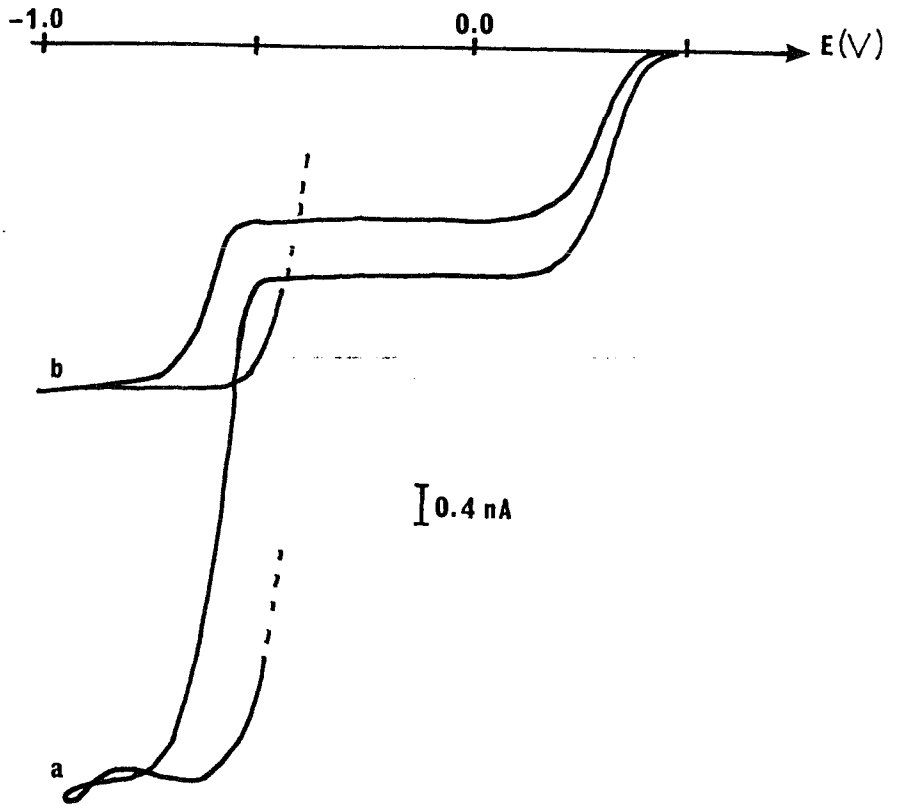


Fig.47 : Réduction du $Cu(ClO_4)_2$ 10^{-3} M dans CH_3CN 50%, UME Pt, réf. ECS, 50 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

Qualitativement, il est intéressant de remarquer que les courants limites, pour une même concentration, sont plus élevés en absence qu'en présence d'électrolyte support. Cela signifie qu'il y a migration favorable (dans le même sens que la diffusion) d'espèces électroactives tels que Cu^{2+}.

Pour quantifier ces phénomènes de migration, nous établissons dans un premier temps un raisonnement simple qui consiste à prendre séparément les deux vagues:

* au potentiel E* : on a le système $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$, qui a été étudié précédemment (§ 2- I- B- 2- b).

* au potentiel E** : on raisonne globalement sur la vague $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0}$, qui a été étudié dans l'eau et qui donne un rapport i/i_d théorique de 2,0 et 3,0 respectivement pour le sulfate et perchlorate cuivrique.

Une autre hypothèse peut être faite: au potentiel E** il y a formation de Cu^{+} qui peut éventuellement quitter l'électrode par diffusion et participer au transport, par

migration, du courant nécessaire à la réaction électrochimique $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ (Fig.48). Par conséquent, le rapport i/i_d devrait théoriquement être plus petit dans CH_3CN que dans l'eau.

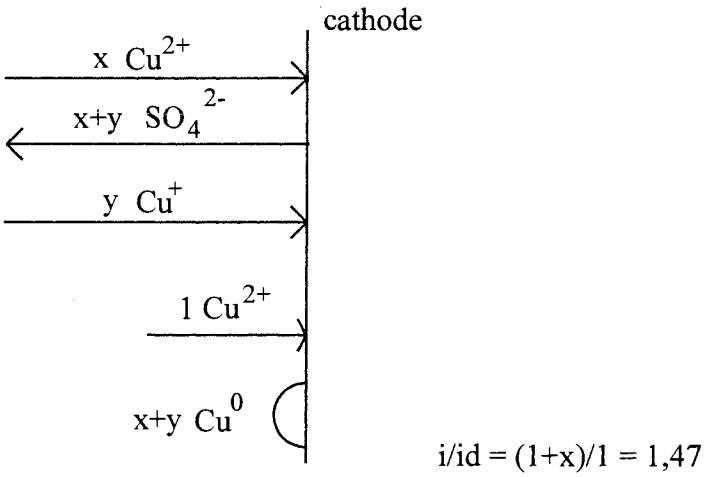


Fig.48 : modélisation de la réduction du Cu^{2+} dans CH_3CN 50%, si l'on prend en compte la migration de l'espèce formée à l'étape intermédiaire

Les cations migrent vers la cathode, par conséquent, la réaction électrochimique s'écrit:

$$(1+x)\ Cu^{2+} + (1+x)\ e \rightleftharpoons (1+x)\ Cu^{+}$$
$$(1+x)\ Cu^{+} + (1+x)\ e \rightleftharpoons (1+x)\ Cu^{0}$$

$$\Rightarrow \quad (1+x)\ Cu^{2+} + 2(1+x)\ e \rightleftharpoons (1+x)\ Cu^{0}$$

Cette réaction globale nécessite le passage d'un courant équivalent à 2(1+x) électrons, assuré par la migration de x Cu^{2+}, y Cu^+ et (x+y) SO_4^{2-}. Il en résulte la relation suivante:

$$2(1+x) = x.z_{Cu^{2+}} + (x+y).\left|z_{SO_4^{2-}}\right| + y.z_{Cu^+}$$

$$\Rightarrow \quad 2(1+x) = 2x + 2(x+y) + y \qquad \text{(éq.51)}$$

Sachant que lorsque 1 Cu^{2+} arrive par diffusion à la cathode, x Cu^{2+} arrivent par migration or il y a formation de (1+x) Cu^+ à l'électrode dont une partie (y) va migrer. La relation qui existe entre x et y est la suivante:

$$y = \frac{x(x+1)}{z_c} = \frac{x(x+1)}{2} \qquad \text{(éq.52)}$$

La résolution du système à deux équations (éq. 51 et 52) permet de déterminer les valeurs de x et y. On arrive à x = 0,47 et y = 0,34, soit $i/i_d = (1+x) = 1,47$ au lieu de 2,0 quand on ne prend pas en compte l'espèce intermédiaire. Dans le cas du perchlorate de Cu^{II}, x = 0,73 et y = 0,63 soit $i/i_d = 1,73$ au lieu de 3,0.

Le tableau 14 compare les rapports i/i_d que nous avons obtenus pour la réduction du Cu^{II} en Cu^0 en une seule et deux étapes, pour une solution diluée (10^{-3} M).

Les courants limites de diffusion sont mesurés à + 0,8 V/ECS sur la courbe aller, pour les ions perchlorate comme pour les ions sulfate.

$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ UME Pt	H_2O		CH_3CN 50%	
	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$
SO_4^{2-}	1,6 (10^{-3} M)	2,0	1,5 (10^{-3} M)	1,47
ClO_4^-	1,8 (10^{-3} M)	3,0	2,2 (10^{-3} M)	1,73

Tableau 14 : comparaison des valeurs de i/i_d pour la réduction de Cu^{2+} dans H_2O et CH_3CN 50% à une UME Pt,

Dans les mélanges H_2O-CH_3CN 50%, et pour une concentration en Cu(II) égale à 10^{-3} M, les courbes aller/retours ne sont pas superposables au niveau de la vague globale, nous obtenons des rapports expérimentaux i/i_d proches de la théorie obtenue lorsque la migration du Cu(I) est prise en compte. Nous rappelons que dans notre cas, les courants limites sont mesurés sur la courbe aller.

B. Lomaglio [**95**] a tenté, comme dans le cas de la réduction du Cu^{2+} en Cu^0 dans l'eau, d'utiliser des concentrations plus élevées en Cu(II), mais le sulfate cuivrique n'est soluble que jusqu'à des concentrations de l'ordre de 5.10^{-3} M. Pour cette concentration, et pour une vitesse de balayage égale à 500 $mV.s^{-1}$, les courbes aller/retour sont identiques mais il n'y a pratiquement pas d'effet de sel sur la première vague et les rapports i/i_d au niveau de la vague globale sont très faibles (Tableau 14 bis). Une concentration plus élevée peut être utilisée dans le cas du perchlorate cuivrique (5.10^{-2} M) dans le mélange H_2O-CH_3CN (5-95 %), également à 500 $mV.s^{-1}$. mais les courbes aller-retour ne sont plus superposables. B. Lomaglio, en mesurant les courants

limites sur la courbe retour, donne un rapport i/i_d égal à 3,0 qui pourrait être dû au changement de nature et à l'augmentation de la taille de l'électrode et non seulement aux effets de migration. Il paraît donc difficile de conclure que les ions cuivreux n'interviennent pas dans le transport du courant par migration dans le cas de la réduction du Cu(II) en Cu(0).

	H_2O		CH_3CN	
$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ UME Pt	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{th}$
SO_4^{2-}	*2,0 (5.10^{-2} M) sur Pt*	2,0	*1,4 (5.10^{-3} M ds CH_3CN 20%)*	1, 47
ClO_4^-	*3,0 (5.10^{-2} M) sur Cu*	3,0	*1,2 sur Pt (5.10^{-3} M ds CH_3CN 20%) 2,8* sur Pt (5.10^{-2} M ds CH_3CN 95%)*	1, 73

Tableau 14 bis : résultats de B. Lomaglio [**95**], comparaison des valeurs de i/i_d pour la réduction de Cu^{2+} dans H_2O et CH_3CN 50% à une UME Pt ou de Cu
* dans ce cas, les courants limites sont mesurés sur la courbe retour

L'analyse des courbes peut se poursuivre en comparant les rapports des courants limites de la deuxième (a) et de la première vague (b) de réduction du Cu^{2+}. En effet, sachant qu'un seul électron est échangé à chaque étape de réduction, le rapport des deux vagues (a / b), a étant la courant limite de la vague globale et b celui de la première vague (mesurés sur la courbe aller), est de deux en présence d'électrolyte support. Connaissant également les rapports i/i_d de ces deux vagues, il est alors possible de quantifier le rapport (a / b) en absence d'électrolyte support. Ce calcul est effectué en se basant sur les deux hypothèses:

* hyp.1: les deux vagues sont prises indépendamment, sans prendre en compte la migration des ions Cu^+:

$(i/i_d)_{1ère\ vag.} = 1,33$ et $(i/i_d)_{vag.globale} = 3$ pour la réduction de $Cu(ClO_4)_2$
et $(i/i_d)_{1ère\ vag.} = 1,50$ et $(i/i_d)_{vag.globale} = 2$ pour la réduction de $CuSO_4$

* hyp.2: les ions Cu^+ sont pris en compte dans le transport de courant par migration :

$(i/i_d)_{1ère\ vag.} = 1,22$ et $(i/i_d)_{vag.globale} = 1,73$ pour la réduction de $Cu(ClO_4)_2$
et $(i/i_d)_{1ère\ vag.} = 1,33$ et $(i/i_d)_{vag.globale} = 1,47$ pour la réduction de $CuSO_4$

Le tableau 15 compare les rapports (a / b) théoriques et expérimentaux.

$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ UME Pt	$\left(\frac{a}{b}\right)_{exp}$	$\left(\frac{a}{b}\right)_{hyp.1.}$ *	$\left(\frac{a}{b}\right)_{hyp.2.}$ **
SO_4^{2-} (10^{-3} M)	2,9	3,0	2,4
ClO_4^- (10^{-3} M)	3,6	4,0	2,6

Tableau 15 : comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de a / b pour la réduction de Cu^{2+} dans CH_3CN 50% à une UME Pt
*hyp.1: le Cu^+ n'est pas pris en compte dans la migration
**hyp.2: le Cu^+ est pris en compte dans la migration

Contrairement aux rapports i/i_d qui se rapprochent de l'hypothèse 2, on peut remarquer par les calculs précédents, une bonne corrélation entre les valeurs (a / b) lorsque les ions cuivreux ne migrent pas. Cela signifie que la transformation électrochimique serait cette fois plus proche de la réduction directe du Cu^{2+} en Cu^0. Pourtant, les rapports i/i_d sont loin de 2,0 et 3,0.

Quel que soit le raisonnement utilisé, on a une ambiguïté dans les deux cas. Pour lever cette ambiguïté, et pour avoir la possibilité de dire si oui ou non l'espèce intermédiaire intervient dans le transport du courant par migration de la transformation électrochimique globale, il faut éliminer le dépôt métallique à l'UME. Pour cela, l'utilisation d'une UME de mercure pourrait être envisagée. L'utilisation d'un système similaire, tel que le viologène ($V^{2+} \rightarrow V^+ \rightarrow V^0$) est susceptible de répondre au problème.

2- I- C- 2- b- Sur une électrode de mercure

Les électrodes de mercure à goutte tombante et stationnaire, ont été utilisées pour tracer la réduction du perchlorate cuivrique (Fig.49, 50) et du sulfate cuivrique (Fig.51) dans le milieu CH_3CN-H_2O (2-98 %). Le tableau 16 rassemble, comme dans les autres cas, les valeurs théoriques et expérimentales des rapports i/i_d concernant la vague globale de réduction du Cu^{2+} en Cu^0.

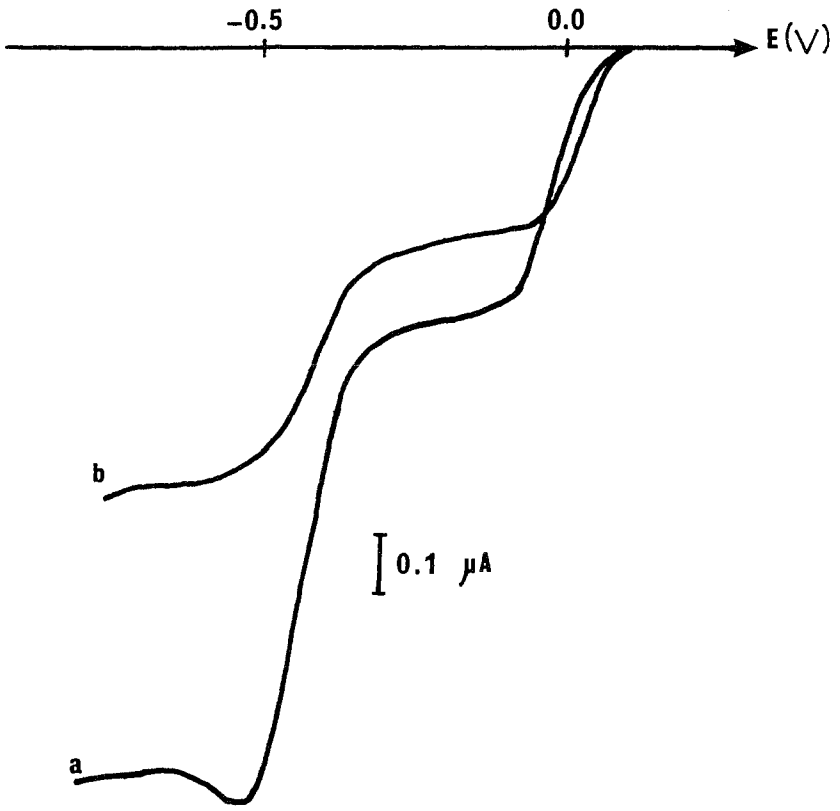


Fig.49 : Réduction de $Cu(ClO_4)_2$ 10^{-3} M dans CH_3CN-H_2O (2-98%),
Hg goutte stationnaire, réf. ECS, 2 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

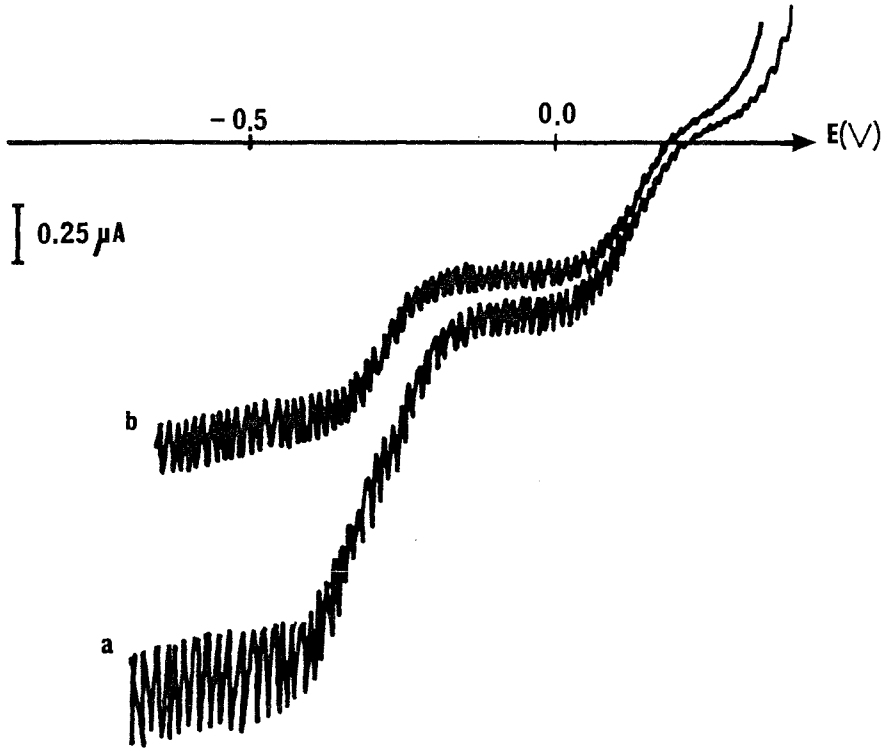


Fig.50 : Réduction du $Cu(ClO_4)_2$ 5.10^{-4} M dans CH_3CN-H_2O (2-98%),
Hg goutte tombante, réf. ECS, 2 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

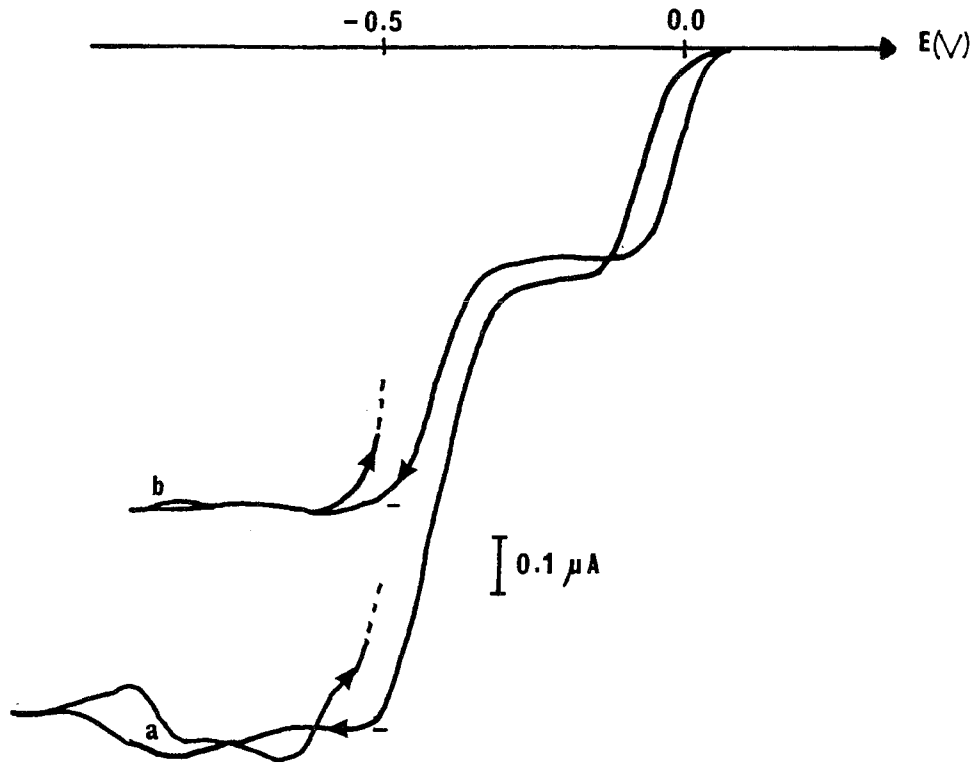


Fig.51 : Réduction de $CuSO_4$ 5.10^{-4} M dans CH_3CN-H_2O (2-98%),
Hg goutte stationnaire, réf. ECS, 2 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, (b) avec $NaClO_4$ 10^{-1} M

$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ CH_3CN 2%		$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{exp}$	éq.20 Piatnicki	éq.26 Benzakour	modèle B. Lomaglio
SO_4^{2-}	Hg goutte stationnaire	1,5 ± 0,1	2,00 *	2,00 *	1,47**
	UME Pt (CH_3CN 50%)	1,5 ± 0,1	2,00	2,00	1,47
ClO_4^-	Hg goutte tombante	1,9 ± 0,1	2,32	—	—
	Hg goutte stationnaire	1,7 ± 0,1	3,00 *	3,00 *	1,73*
	UME Pt (CH_3CN 50%)	2,2 ± 0,1	3,00	3,00	1,73

Tableau 16 : valeurs de i/i_d concernant la réduction du Cu^{2+} en Cu^0 dans CH_3CN 2%,
* théorie pour une UME

La valeur théorique, donnée dans le tableau 16, pour l'électrode à goutte de mercure tombante dans CH_3CN 2%, est identique à celle donnée dans l'eau puisqu'elle est calculée à partir de l'équation établie par C. Piatnicki (éq.20), en considérant que les conductivités limites sont les mêmes dans l'eau et dans le milieu considéré.

Pour un contre-ion donné, toutes les valeurs expérimentales des rapports i/i_d pour les différents types d'électrode sont très proches. Il est donc difficile ici de dire que le comportement de l'électrode à goutte stationnaire de mercure se rapproche de celui d'une UME.

Le fait de prendre en compte la migration de l'espèce intermédiaire Cu^+, lors du calcul de i/i_d, réduit l'écart entre l'expérience et la théorie. Pourtant, les valeurs expérimentales obtenues pour la réduction du Cu^{2+} dans H_2O (tableau 11) sont du même ordre de grandeur que celles dans CH_3CN 2%. Par conséquent la migration des ions Cu^+ n'est pas le seul effet, le changement de la nature de l'électrode, et en particulier la vitesse de germination du cuivre à l'électrode interviennent de manière significative.

Même si les rapports i/i_d expérimentaux ne sont pas toujours en accord avec la théorie, ceux obtenus avec le contre-ion perchlorate sont toujours supérieurs à ceux obtenus avec le contre-ion sulfate. Ceci confirme donc un effet de migration plus marqué lorsque le contre-ion est monovalent, ce dernier contribuant nécessairement moins au transport du courant.

2- I- D- CONCLUSION

Cette première étude d'effet de sel dans l'acétonitrile permet de mettre en évidence plusieurs points importants tels que l'effet du contre-ion, l'effet de la migration de l'espèce formée à l'électrode sur les rapports de courants limites en absence et en présence d'électrolyte support (i/i_d). Ces effets d'électrolyte, ou effet de migration, peuvent être exploités en vue de la caractérisation d'espèces en solution : charge de l'espèce électroactive et de son contre-ion.

En ce qui concerne l'étude électrochimique à une UME des systèmes du cuivre engageant uniquement des espèces solubles, le fait de tenir compte de la migration de l'espèce formée à l'électrode diminue nettement l'écart entre les valeurs de i/i_d théoriques et expérimentales.

Le rapport i/i_d mesuré à l'électrode de mercure à goutte tombante a été comparé avec la valeur théorique (éq.20) établie par C. Piatnicki qui traduit assez bien l'expérience. Les écarts expérience-théorie sont toutefois plus élevés que dans le cas des UME.

Les rapports obtenus avec une électrode à goutte stationnaire de mercure sont comparés avec la théorie définie pour une UME. Il semblerait que, pour les systèmes engageant uniquement des espèces solubles, son comportement se rapproche de celui des UME. Mais il ne serait pas raisonnable de généraliser cette observation à tous les systèmes.

Dans l'ensemble, les effets de migration restent voisins quelle que soit l'électrode.

Pour clore ce chapitre, il nous a paru intéressant d'examiner le comportement électrochimique de l'ion triiodure I_3^- en absence puis en présence d'électrolyte support, en prenant en compte éventuellement le transport du courant par les espèces formées. Ce système sera également étudié dans le dichlorométhane afin de comparer les deux milieux.

2- II- EFFET D'ELECTROLYTE SUR L'OXYDATION ET LA REDUCTION DES TRIIODURES EN MILIEU DISSOCIANT

2- II- A- OXYDATION DE I_3^- EN I_2

L'oxydation des triiodures est étudiée dans l'acétonitrile. La réaction électrochimique est:

$$2\ I_3^- - 2e \rightarrow 3\ I_2$$

En absence d'électrolyte support, il y a migration des ions I_3^- vers l'anode. Il s'agit d'une migration favorable. Un ajout d'électrolyte (Bu_4NClO_4 5.10^{-2} M) entraîne donc une diminution du courant limite. On obtient un rapport expérimental i/i_d égal à 1,8 (Fig.52). Dans ce cas, le rapport i/i_d est indépendant des λ^0, la charge z_a étant égale au nombre d'électrons échangés n. Les différentes théories sont en accord avec un rapport i/i_d égal à 2,0, correspondant au résultat expérimental obtenu.

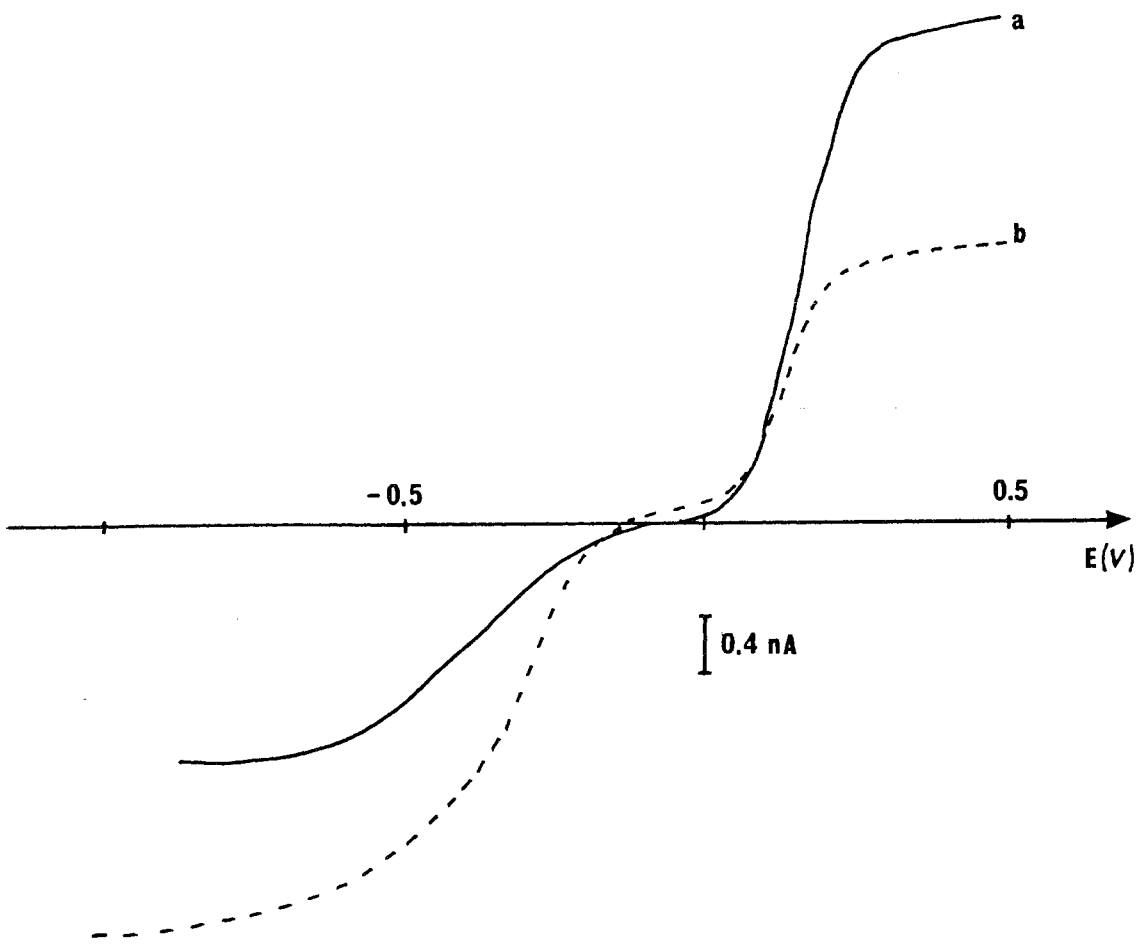


Fig.52: : Effet d'électrolyte sur une solution de Bu_4NI_3 5, 9.10^{-4} M dans l'acétonitrile. UME_b Pt, en réd. 20 $mV.s^{-1}$, en oxy. $5mV.s^{-1}$, réf. ECS pont alcool, pas de dégazage. (a) pas d'électrolyte, (b) avec Bu_4NClO_4 5.10^{-2} M.

2- II- B- REDUCTION DE I_3^- EN I^-

Le tracé voltampérométrique de I_3^- en I^- dans CH_3CN est représenté Fig.52. Les courbes cathodiques sont tracées avec une vitesse de balayage égale à 20 $mV.s^{-1}$ pour éviter des problèmes d'adsorption au niveau de l'électrode.

La réaction électrochimique s'écrit: $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$.

Un ajout d'électrolyte (Bu_4NClO_4 5.10^{-2} M) sur une solution de triiodure accroît le courant limite. Ceci s'explique par la migration, en absence d'électrolyte support, des ions I_3^- dans le sens opposé à la diffusion. C'est donc un cas de migration défavorable.

Nous quantifions ces effets de migration à partir de la théorie établie par M. Perdicakis et B.Lomaglio. Elle améliore l'analyse de B. Benzakour car elle prend en

compte la migration des ions I^- formés à l'électrode. Le nouveau rapport théorique i/i_d est obtenu à partir de la modélisation représentée Fig.53.

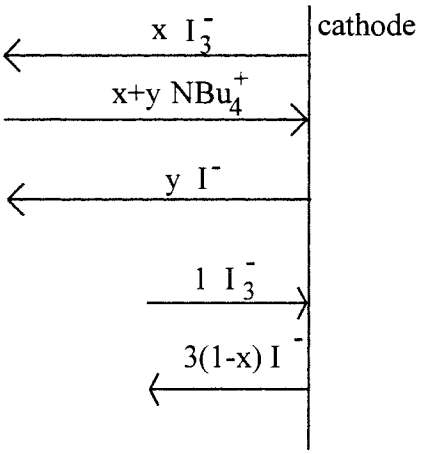


Fig.53 : Modélisation de la réduction des ions I_3^-

La réaction électrochimique est la suivante:

$$(1\text{-}x)I_3^- + 2(1-x)e \rightleftharpoons 3(1-x)I^-$$

Il y a donc formation de 3(1-x) I^- à l'électrode dont on suppose qu'une partie, y, peut participer à la migration.

Cette réaction électrochimique nécessite le passage d'un courant équivalent à 2(1-x) électrons, qui sera assuré par la migration de x I_3^-, y I^- et (x+y) Bu_4N^+. Gardant toujours l'hypothèse de l'égalité des mobilités absolues, il est possible d'écrire :

$$2(1-x) = x\left|z_{I_3^-}\right| + y\left|z_{I^-}\right| + (x+y)z_{Bu_4N^+} = 2(x+y) \qquad \text{(éq.53)}$$

I^- et I_3^- migrent à la même vitesse et x I_3^- s'éloignent de la cathode lorsque 1 I_3^- y arrive. Par conséquent, lorsque 3(1-x) I^- sont au niveau de la cathode, il y en a 3x(1-x) qui s'en éloignent.

D'où : $y = 3x(1\text{-}x)$ (éq.54)

La résolution du système à deux équations (53, 54) et deux inconnues (x et y) permet d'obtenir la valeur théorique de i/i_d, puisque $i/i_d = (1\text{-}x)/1$.

On aboutit à x = 0, 23 (sans approximation) et par conséquent:

$$\boxed{\left(\frac{i}{i_d}\right)_{I_3^- \rightarrow I^-} = 0,77}$$

Le tableau 17 compare les différentes valeurs théoriques et expérimentales dans CH_3CN.

$I_3^- \rightarrow I^-$	i/i_d (Benzakour) (éq.26)	i/i_d (Amatore)	i/i_d Perdi. (Fig.39)	i/i_d expérimental
dans CH_3CN	0,50	—	0,77	$0,7 \pm 0,1$

Tableau 17 : Valeurs théoriques et expérimentales de i/i_d pour la réduction ($I_3^- \rightarrow I^-$) dans CH_3CN

Les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec le modèle d'Amatore et avec celui de B. Lomaglio et M. Perdicakis.

2- III- EXALTATION DU COURANT DE MIGRATION DANS L'ACETONITRILE

2- III- A- EXALTATION DES IONS BROMURE PAR LE FERROCENE

Les conditions d'expérience ont été prises telles que l'effet d'exaltation soit important. Ainsi, on remarquera que la vague d'une espèce en très faible concentration (Br^-), à la limite de détection, peut être largement exaltée par la présence d'une molécule, en l'occurrence Fc, oxydable à un potentiel inférieur à celui de l'espèce Br^-.

La concentration en ferrocène utilisée est environ 18 fois celle des ions bromure et l'acétonitrile contient 5% d'eau. Les courbes voltampérométriques sont alors tracées en absence et en présence d'électrolyte support (0,1M en Bu_4NClO_4). Les courbes obtenues sont regroupées Fig.54.

Du fait de la petite taille de l'UME utilisée dans ce solvant, (le rayon apparent est de 0,6 µm), le courant limite obtenu pour la vague globale d'oxydation de $3,7.10^{-4}$ M Bu_4NBr dans l'acétonitrile 95% est très faible, de l'ordre de 0,4 nA sans électrolyte support.
Une solution de $6,6.10^{-3}$ M de Fc correspond à un courant limite égal à 2,1nA.

Par contre lorsque la solution contient de $3,7.10^{-4}$ M de Br^- et $6,6.10^{-3}$ M de ferrocène, le courant limite de la vague globale d'oxydation des Br^- en Br_2 devient égal à 2,1nA. Il y a donc eu une exaltation de 1,7 nA, ce qui correspond à 0,8 i_{Fc} au lieu de i_{Fc} (valeur théorique établie au premier chapitre § 1- II- A- 3- b).

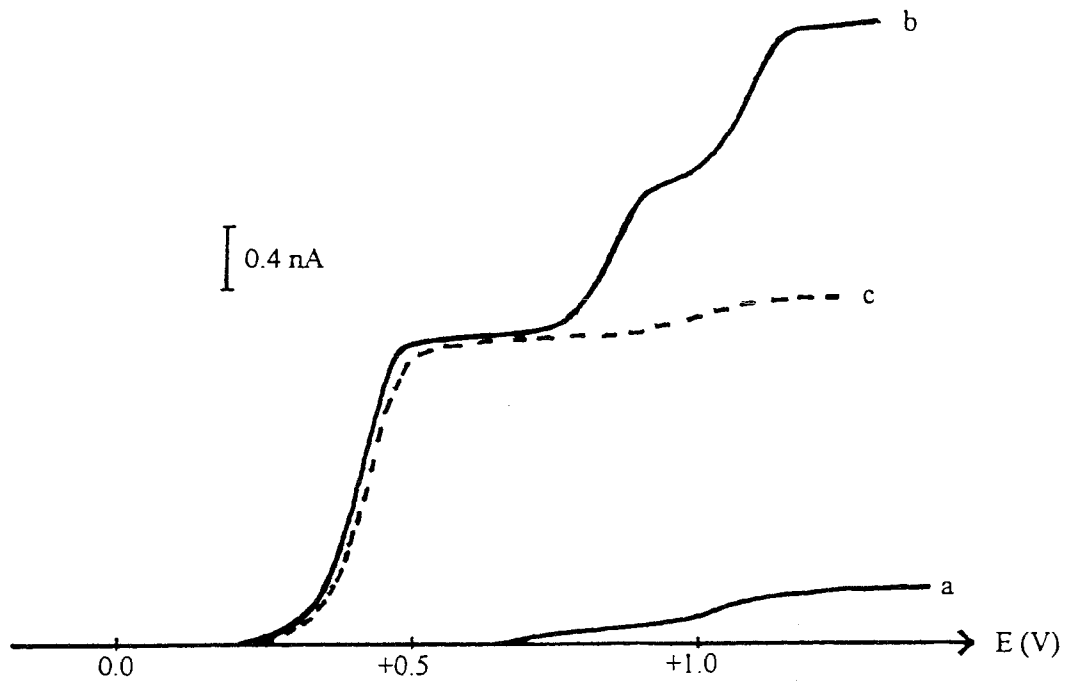


Fig.54 : Exaltation de le vague d'oxydation des ions bromure dans CH_3CN 95%
(a) NBu_4Br 3, 7.10^{-4}M seul, (b) NBu_4Br 3, 7.10^{-4}M + Fc 6, 6.10^{-3}M sans électrolyte
(c) avec 10^{-1}M NBu_4ClO_4

Les mêmes phénomènes sont observés avec une solution contenant des ions I_3^- et du ferrocène.

2- III- B- EXALTATION DES IONS TRIIODURE PAR LE FERROCENE DANS L'ACETONITRILE

La vague $I_3^- \rightarrow I_2$ augmente de 1,2 nA (Fig.55) lors de l'ajout de 10^{-4} M en Fc qui, seul en solution, correspond à un courant limite de 0,5 nA. Il y a donc une exaltation du courant de 0,7 nA c'est-à-dire 1,4 fois i_{Fc} au lieu de i_{Fc}. Ce résultat est supérieur à ce que l'on attend mais la solution de I_3^- étant préparée à partir d'un mélange (Fc + I_2) suivant les équations:

$$I_2 + 2/3\ e \rightleftharpoons 2/3\ I_3^-$$

et $$Fc - e \rightleftharpoons Fc^+$$

les quantités stoechiométriques n'étaient pas atteintes lors de la préparation de la solution. Le courant de I_3^- seul, sans électrolyte support (Fig. 55a), n'est donc pas tout à fait exact (il est légèrement sous estimé). C'est le ferrocène supplémentaire, ajouté pour vérifier l'exaltation, qui termine la réaction.

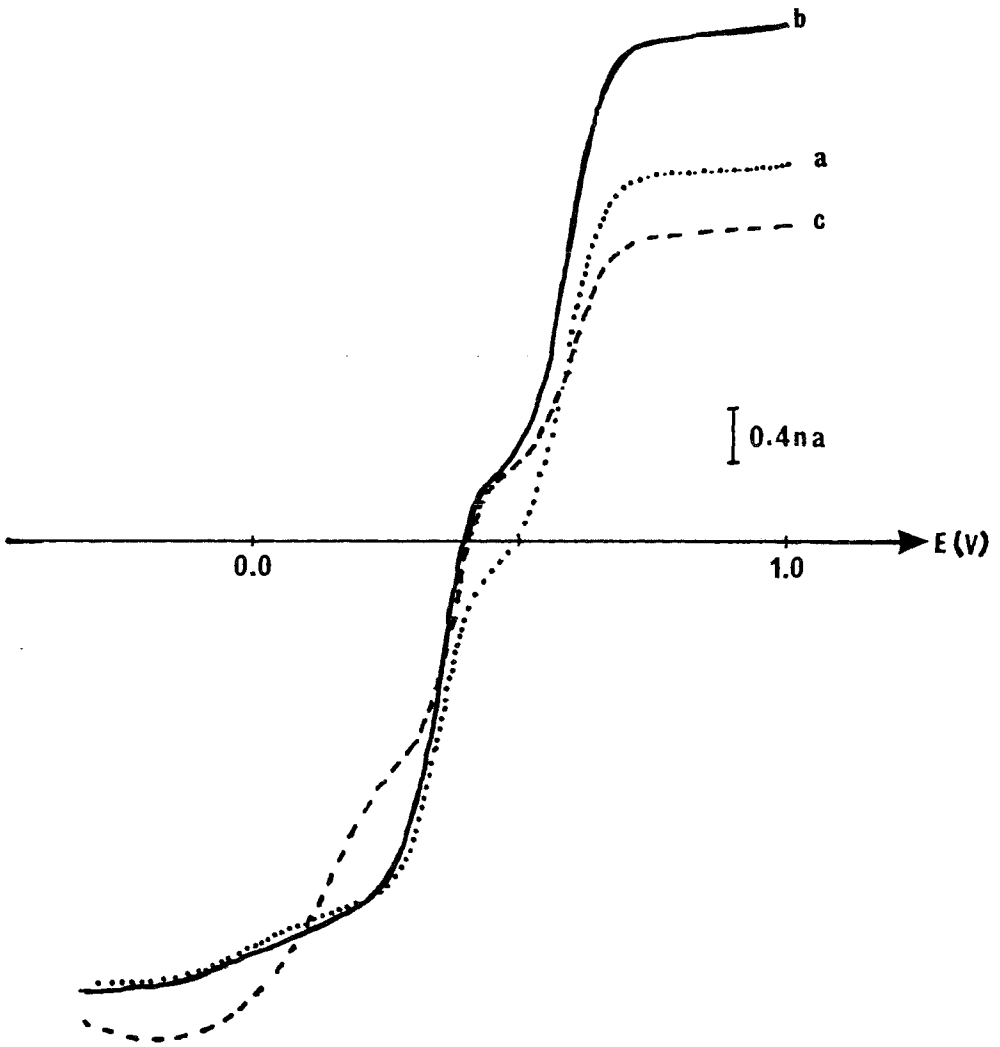


Fig.55 : exaltation de la vague d'oxydation des ions triiodure en iode dans CH_3CN 95%
(a) I_3^- 6, 5.10^{-4} M seul, (b) I_3^- 6, 5.10^{-4} M + Fc 10^{-4} M sans électrolyte support
(c) avec NBu_4ClO_4 10^{-2} M

Ce phénomène sera également observé dans le dichlorométhane pour des solutions (Fc + I^-) et (Fc + Br^-). Il sera développé dans le chapitre 3.

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3 : EFFET D'ELECTROLYTE EN MILIEU PEU DISSOCIANT

3- I-INTRODUCTION

Nous montrons dans ce chapitre que les UME sont effectivement adaptées pour suivre les phénomènes de partage d'espèces électroactives dans un solvant peu dissociant, le dichlorométhane saturé en eau , sans ajout délibéré d'électrolyte support.

Notre choix s'est porté sur l'analyse du comportement électrochimique des iodures car ils sont utilisés par Gustavii pour suivre le partage d'espèces cationiques par spectrophotométrie UV-visible. Nous aurons donc la possibilité de comparer les méthodes électrochimiques et UV pour suivre un même phénomène. Par ailleurs, les systèmes $I_2/I_3^-/I^-$ ont fait l'objet de nombreuses études dans les solvants aprotiques tels que l'acétonitrile [**98-103**, **54**], le diméthylsulfoxyde [**104**], le carbonate de propylène [**105-107**] et d'une seule dans le dichlorométhane [**108**].

Ceci nous conduit à engager une étude systématique du système de l'iodure afin de suivre la concentration des espèces dans des conditions optimales: linéarité du courant avec la concentration en présence et en absence d'électrolyte, calcul des coefficients de diffusion, effet d'électrolyte, etc...

Dans la mesure où les effets de sels ont été décrits en milieu dissociant par B. Benzakour [**54**], il est intéressant de voir si les hypothèses émises sur le rôle des paires d'ions en milieu peu dissociant conduisent à des résultats similaires ou si de profondes différences apparaissent.

Pour la clarté de l'exposé nous examinons successivement le comportement électrochimique de l'iodure, puis de l'iode et du triiodure d'ammonium quaternaire.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse du comportement électrochimique du picrate d'ammonium quaternaire. L'ion picrate est également très largement utilisé par Gustavii pour l'étude des coefficients de partage et des coefficients d'extraction des ammonium quaternaires dans le dichlorométhane et pour analyser l'influence des équilibres secondaires par spectrophotométrie. Il est donc intéressant de comparer les résultats connus avec ceux déduits des mesures ultamicroélectrochimiques.

Une fois élucidé le comportement ultramicroélectrochimique des systèmes de l'iode et du picrate, l'analyse des extractions liquide-liquide *in situ* (chapitre 4) peut être envisagée par ultramicroélectrochimie. La concentration des espèces, les différents paramètres de l'extraction, tels que les coefficients de partage (P) et les constantes d'extraction (E), ainsi que la constante de dissociation de l'espèce extraite (k_d) seront en

mesure d'être calculés. Si la phase aqueuse contient un sel en forte concentration, l'allure des courbes voltampérométriques dans la phase organique permettra de savoir si ce sel, non électroactif, est extractible ou non.

3- II- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE A UNE UME, DE L'IODE, DES IODURES ET DES TRIIODURES DANS LE DICHLOROMETHANE

3- II- A- OXYDATION DES IODURES DANS LE CH_2CL_2

3- II- A- 1- Comportement électrochimique de l'iodure de tétrabutylammonium à une UME de Pt en présence d'électrolyte support (NBu_4ClO_4) 0, 1 M

Compte tenu des valeurs de pK_d dans CH_2Cl_2 (4,12), l'iodure de tétrabutylammonium se trouve essentiellement sous forme de paire d'ions. On est donc obligé d'en tenir compte dans l'écriture des équilibres électrochimiques.

Comme dans le cas de l'acétonitrile, du DMSO et du carbonate de propylène, l'oxydation des iodures se fait en deux étapes successives (Fig.56 b):

$$3I^-, R_4N^+ - 2e \rightarrow I_3^-, R_4N^+ + 2R_4N^+$$

$$2I_3^-, R_4N^+ - 2e \rightarrow 3I_2 + 2R_4N^+$$

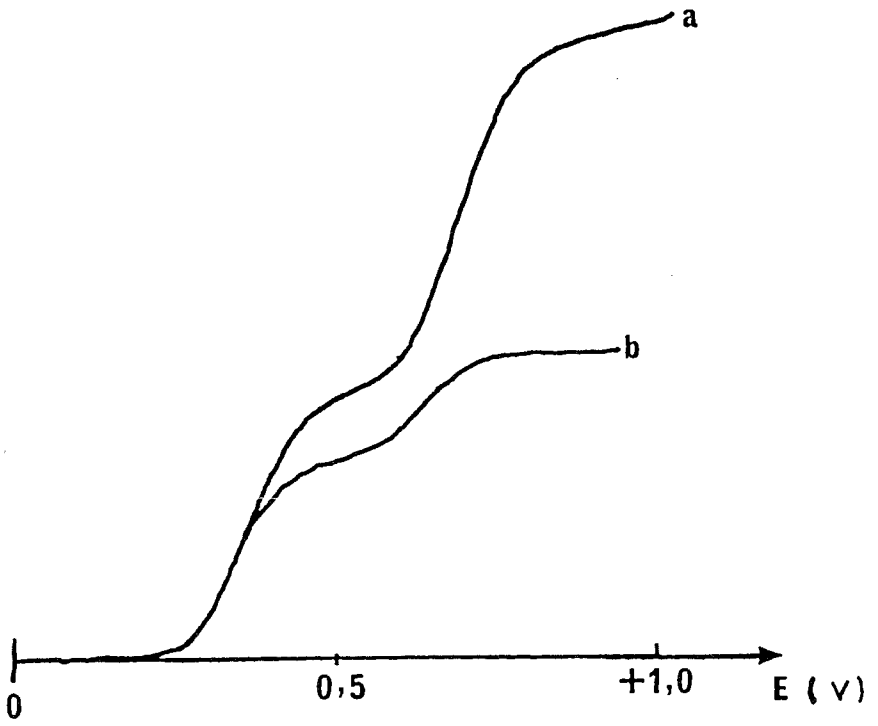


Fig.56 : Tracés voltampérométriques de Bu_4NI $5,3.10^{-4}$ M dans CH_2Cl_2 sat. H_2O (a) en absence d'électrolyte, (b) avec NBu_4ClO_4 0, 01 M, UME Pt, 20 $mV.s^{-1}$

Si B correspond au courant limite de la vague totale (I^-,$R_4N^+ \rightarrow I_2$), et A au courant limite de la première (I^-,$R_4N^+ \rightarrow I_3^-$,R_4N^+), le rapport B/A = 1,5, observé expérimentalement en présence d'électrolyte, est conforme aux équilibres proposés. La même valeur est obtenue dans le carbonate de propylène par B. Benzakour.

Contrairement à ce qui a été observé dans le carbonate de propylène (CP), le calcul du critère de Tomes, ($E_{3/4}$ - $E_{1/4}$), pour les deux vagues anodiques indique que les systèmes, dans CH_2Cl_2, ne sont pas rapides (Tableau 17). Les chutes ohmiques sont négligeables.

avec électrolyte	**($E_{3/4}$ - $E_{1/4}$) $I^- \rightarrow I_3^-$**	**($E_{3/4}$ - $E_{1/4}$) $I_3^- \rightarrow I_2$**
Théorique (rapide)	30 mV	60 mV
CH_2Cl_2 sat H_2O (présent travail)	75 mV	60 mV
CP [109]	48 mV	62 mV

Tableau 17 : Critère de Tomes pour l'oxydation des iodures dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, comparaison avec le CP et les valeurs théoriques pour un système rapide

Le voltampérogramme obtenu en présence d'électrolyte support permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce Bu_4NI dans CH_2Cl_2 sat. H_2O à partir de la relation de Saito [**33**]:

$$i_{lim} = 4nFDrC$$

où i_{lim} est en ampère, F en coulomb, r en cm, C en mol.cm^{-3} et D en cm^2.s^{-1}.
La valeur moyenne de D(Bu_4NI), obtenue indifféremment par la première ou la vague totale, est égale à 9.10^{-6} cm^2.s^{-1} (3.10^{-6} cm^2.s^{-1} dans le CP [**109**]), valeur inférieure à celle du ferrocène ($1,5.10^{-5}$ cm^2.s^{-1}).

3- II- A- 2- Comportement électrochimique de l'iodure de tétrabutylammonium à une UME de Pt en absence d'électrolyte support, dans le dichlorométhane

En absence d'électrolyte support, la courbe (Fig.56a) présente également deux vagues successives. Les potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) de ces deux systèmes sont peu différents de ceux en présence d'électrolyte support (Tableau 18).

Par contre les courants limites sont plus élevés, en particulier pour la seconde vague. On retrouve des résultats très voisins de ceux obtenus en milieu dissociant alors que la concentration en ions libres est sensiblement inférieure à celle des paires d'ions **[54]**.

$E_{1/2}$ vs ECS pont éthanol	$E_{1/2}$ (I^-,$Bu_4N^+ \rightarrow I_3^-$,$Bu_4N^+$)	$E_{1/2}$ (I_3^-,$Bu_4N^+ \rightarrow I_2$)
avec NBu_4ClO_4 10^{-2} M	+0,23 V	+0,51 V
sans électrolyte support	+0,22 V	+0,60 V

Tableau 18 : Potentiels de demi-vague des deux vagues de l'oxydation de Bu_4NI 5, 3.10^{-4} M dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, UME Pt

De la même façon qu'en présence d'électrolyte support, la courbe est caractérisée par son rapport B/A, défini précédemment. **Ce rapport B/A vaut 2,5 en absence d'électrolyte** (au lieu de 2 dans CP).

On observe un effet de migration favorable sur le transfert des ions libres I^-, ce qui explique l'accroissement des courants limites en absence d'électrolyte support.

Comme nous le verrons plus loin, le rôle joué par les paires d'ions Bu_4N^+,I^- sur les effets de migration des ions I^-, s'apparente à celui joué par l'acide acétique sur les effets de migration des protons **[35]**. Avant d'envisager la quantification des phénomènes, il est nécessaire de préciser les relations entre l'intensité et la concentration analytique des iodures introduits en solution, en présence puis en absence d'électrolyte.

3- II- A- 3- Relation entre courant limite et concentration en iodure

En présence d'électrolyte NBu_4ClO_4 (C_0 = 10^{-2}M), on observe une relation linéaire du courant limite avec la concentration en iodure de tétrabutylammonium dans le domaine de concentration $2,5.10^{-5}$ à 2.10^{-3} M.

Gustavii [**74-76**] donne un pK_d égal à 4,12 et 4,52 respectivement pour NBu_4I et NBu_4ClO_4. On peut admettre que le rapport $[I^-]/[Bu_4NI]$ reste peu différent de $K_{d_{Bu_4NI}} / (K_{d_{Bu_4NClO_4}} * C_0)^{1/2} \approx 10^{-0,9}$, l'électrolyte étant en excès par rapport à l'iodure ajouté (ceci revient à faire les hypothèses suivantes: $[ClO_4^-] \approx [Bu_4N^+]$ et $[Bu_4NClO_4] \approx C_0$). Les paires d'ions sont donc en très large excès par rapport aux ions libres.

Le seuil de détection est égal à 4.10^{-5}M.

En absence d'électrolyte support, on observe également une relation linéaire entre le courant limite et la concentration analytique d'iodure introduit, que l'on se place sur le palier de la première vague ou de la seconde (Fig.57, 58). Cette relation linéaire est observée dans tout le domaine de concentration utilisé (2.10^{-5} à 2.10^{-3} M), ce qui laisse entendre que paires d'ions et ions libres ont une réponse équivalente.

Si l'on considère en effet, une concentration initiale en Bu_4NI égale à $5{,}3.10^{-4}$M, un calcul simple montre que 69 % de l'iodure se trouve sous forme de paires d'ions et 31 % sous forme d'ions libres. Cette proportion de paires d'ions diminue à mesure que la concentration analytique est plus faible. Si chacune de ces entités avait une réponse spécifique, on ne devrait pas observer la linéarité i = kC dans tout le domaine de concentration.

Les tests de sensibilité montrent qu'il est possible de détecter la présence de Bu_4NI = 1, 5.10^{-5}M en absence d'électrolyte (Fig.59). Le seuil de détection en présence d'électrolyte est supérieur à cette valeur car les courants limites sont plus faibles.

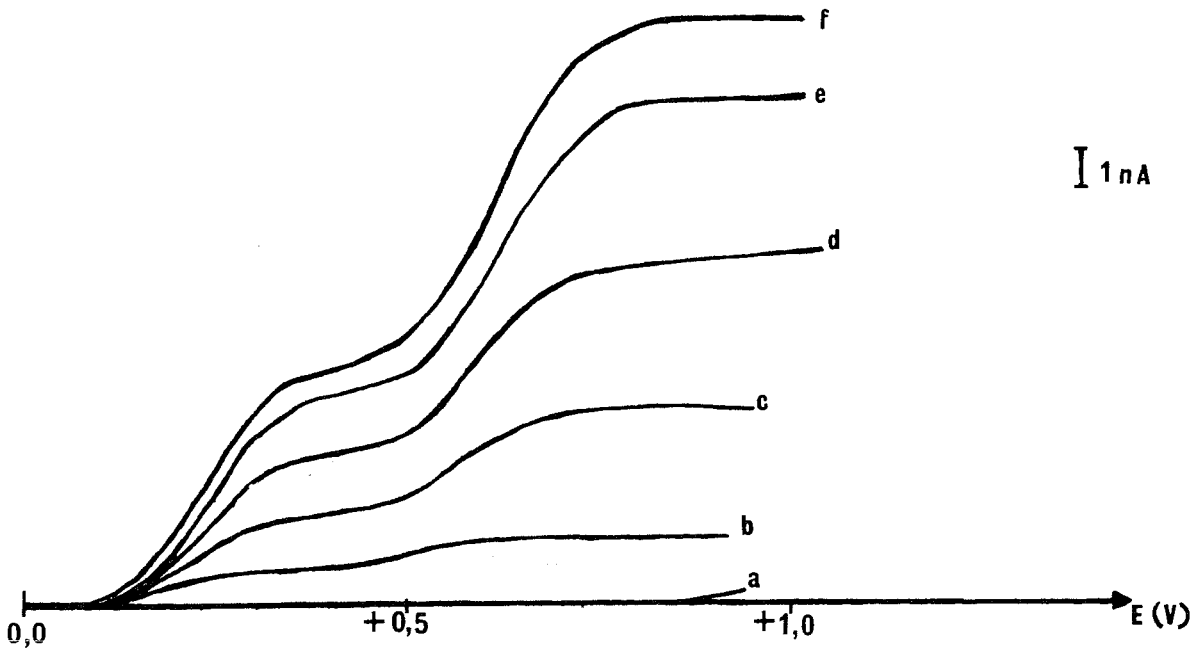


Fig.57 : Ajouts successifs de NBu_4I dans CH_2Cl_2 sat. H_2O,
en absence d'électrolyte support, UME Pt, 10 $mV.s^{-1}$, (a) solvant,
(b) 2, 9.10^{-4} M (c) 7, 7.10^{-4} M (d) 1, 3.10^{-3} M (e) 1, 9.10^{-3} M (f) 2, 1.10^{-3} M

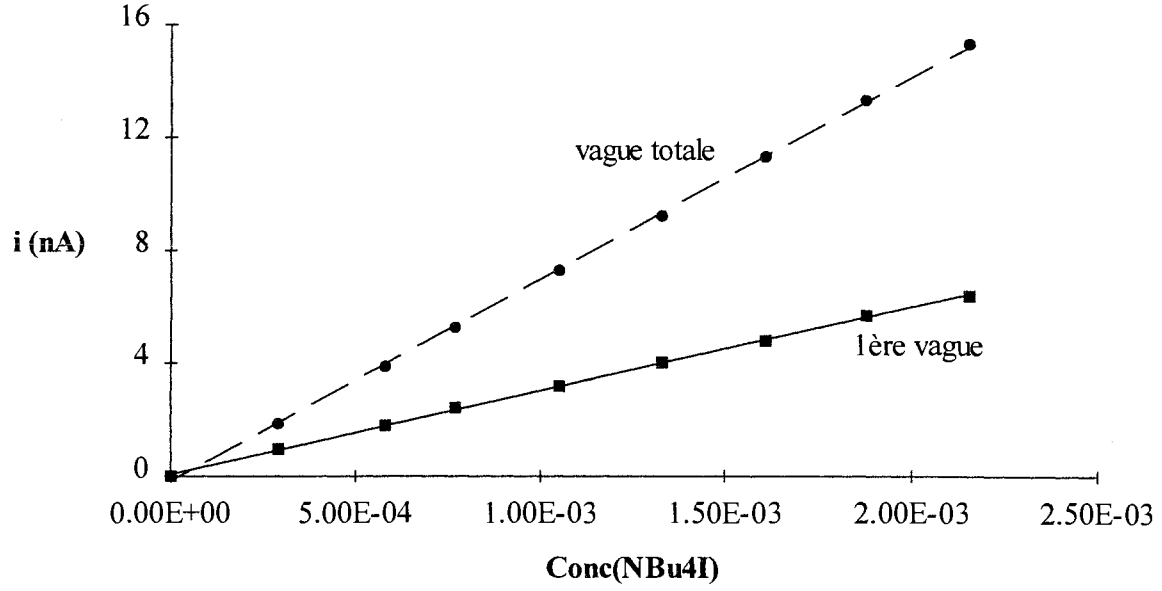


Fig.58 : Relation linéaire $i_{lim} = kC$ pour NBu_4I dans CH_2Cl_2 sat. H_2O en absence d'électrolyte support;
(—) 1ière vague à +0,35 V/ECS, (---) vague totale à +0,85V /ECS

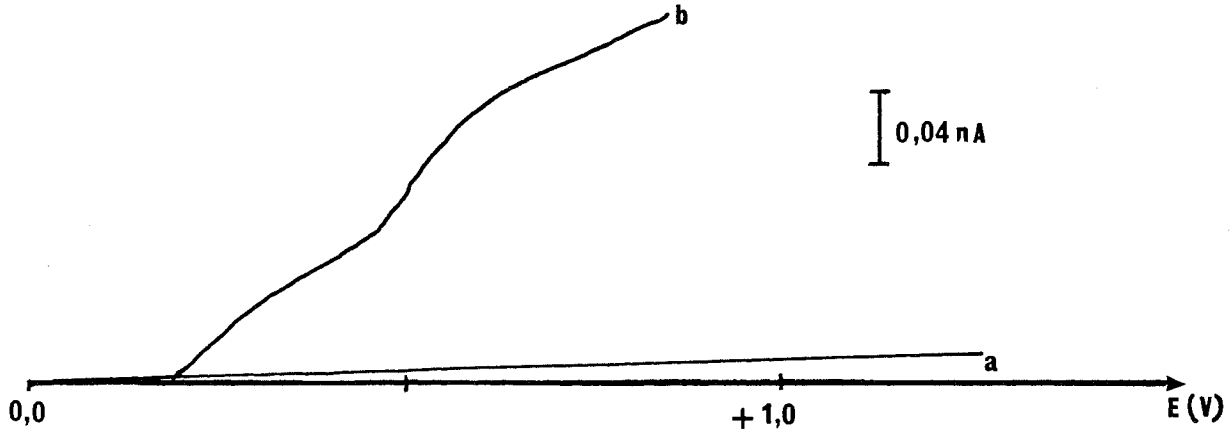


Fig.59 : Recherche de la détection limite en NBu_4I dans CH_2Cl_2 sat.tamp.7,5 (ou H_2O):
(a) solvant, (b) NBu_4I $1{,}5.10^{-5}$ M sans électrolyte support, UME Pt, 20 $mV.s^{-1}$

3- II- A- 4- Ajout progressif d'électrolyte support

Une addition progressive d'électrolyte fait diminuer les vagues anodiques des iodures (Fig.60 et 61), pour atteindre, expérimentalement, une valeur limite de i/i_d de 1,3 pour la première vague et de 1,9 pour la vague totale à partir du moment où la concentration en Bu_4NClO_4 est 10 fois supérieure à la concentration de Bu_4NI. Cela a été vérifié jusqu'à une concentration en électrolyte support égale à 0,1 M. Il est préférable de ne pas utiliser une concentration trop élevée en électrolyte. Un léger décalage en potentiel dû à un changement de viscosité du milieu, peut apparaître. Un bon compromis est autour de 5.10^{-3} M et 10^{-2} M en électrolyte pour une concentration de $5{,}3.10^{-4}$ M en ions iodure. Ce qui représente 10 à 20 fois plus d'électrolyte que d'espèce électroactive. Toutefois, il est intéressant de remarquer qu'il suffit d'ajouter une concentration en électrolyte égale à celle de l'iodure pour que le courant limite diminue de 13% (i/i_d = 1, 2) et 41% (i/i_d = 1, 7), respectivement pour la 1ière vague et la vague totale.

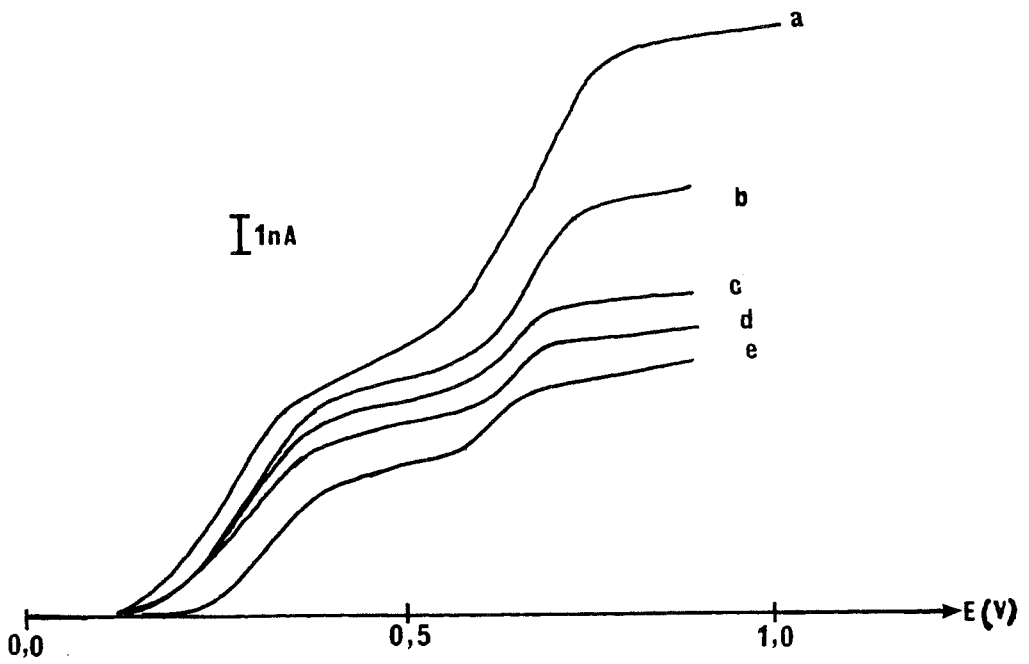


Fig.60 : Ajouts successifs de NBu_4ClO_4 sur une solution deNBu_4I 2, 15.10^{-3} M dans CH_2Cl_2 sat. H_2O, UME Pt, 10 mV.s-1, (a) sans électrolyte, (b) 5, 3.10^{-4} M (c) 1, 1.10^{-3} M (d) 10^{-2} M (e) 4, 9.10^{-2} M (f) 9, 9.10^{-2} M (g) 0, 15 M

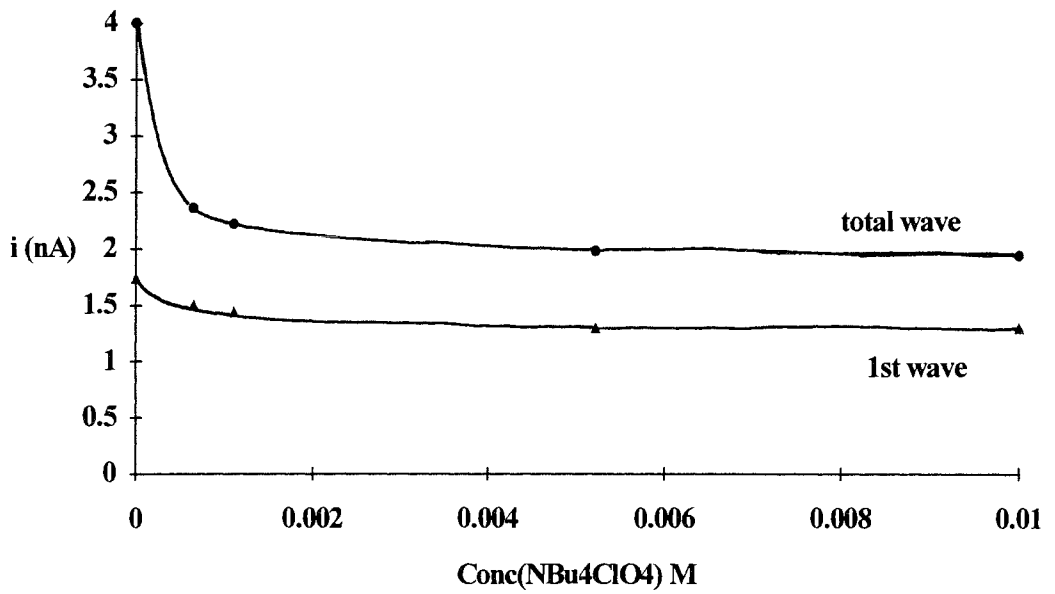


Fig.61 : Evolution des courants limites de la 1ère à E = +0,35 V/ECS et de la 2ème vague à E = +0,85V /ECS de l'oxydation de NBu_4I 5, 3.10^{-4} M en fonction de la quantité d'électrolyte [NBu_4ClO_4] ajouté.

Effet de sel :

En principe la quantification de l'effet d'électrolyte sur la vague d'oxydation des iodures en iode dans CH_2Cl_2 est la même que celle adoptée par Stojek [**51**, **53**] pour analyser l'ajout d'électrolyte sur la vague de réduction de l'acide acétique.

La relation d'Oldham appliquée à l'oxydation des iodures en iode (n = z = -1) est la suivante:

$$\frac{i_{\gamma'}}{i_d} = 2\left\{1+\gamma'-\left[\gamma'(1+\gamma')\right]^{1/2}\right\}$$

où γ ' est le rapport des concentrations en ions libres $[Bu_4N^+]/[I^-]$, $i_{\gamma'}$ est le courant limite pour une valeur γ ' et i_d le courant limite pour un excès d'électrolyte.

Pour l'utiliser, il est important de connaître, pour chaque ajout de Bu_4NClO_4 dans la solution de Bu_4NI à la concentration C_1, les concentrations des ions libres I^- et ClO_4^-. On les calcule à partir des relations suivantes:

* Conservation de la matière:

$$(I^-) + (Bu_4N^+,I^-) = (I^-).\left[1+\frac{(Bu_4N^+)}{k_1}\right] = C_1 \qquad \text{(éq.55)}$$

$$(ClO_4^-) + (Bu_4N^+,ClO_4^-) = (ClO_4^-).\left[1+\frac{(Bu_4N^+)}{k_2}\right] = C_2 \qquad \text{(éq.56)}$$

* Conservation des charges (électroneutralité):

$$(Bu_4N^+) = x = (I^-) + (ClO_4^-) \qquad \text{(éq.57)}$$

Si k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de dissociation des paires d'ions de Bu_4NI et Bu_4NClO_4, on aboutit à une équation générale du 3ème degré:

$$x^3 + x^2(k_1+k_2) + x(k_1.k_2 - k_1C_1 - k_2C_2) - k_1.k_2(C_1+C_2) = 0$$

où x est la concentration totale en ions libres Bu_4N^+.

Les solutions de l'équation sont rassemblées dans le tableau 19.

$C_1(Bu_4NI)$	$C_2(Bu_4NClO_4)$	Bu_4N^+	ClO_4^-	I^-	γ'	$i_{\gamma'}/i_d$ exp.	$i_{\gamma'}/i_d$ théo.
$5,3.10^{-4}$	0	$1,66.10^{-4}$	—	$1,66.10^{-4}$	0	2,00	2,00
$5,3.10^{-4}$	$6,5.10^{-4}$	$1,92.10^{-4}$	$4,30.10^{-5}$	$1,49.10^{-4}$	0,29	1,19	1,36
$5,3.10^{-4}$	$1,11.10^{-3}$	$2,19.10^{-4}$	$8,30.10^{-5}$	$1,36.10^{-4}$	0,61	1,12	1,24
$5,3.10^{-4}$	$5,22.10^{-3}$	$3,92.10^{-4}$	$3,06.10^{-4}$	$8,58.10^{-5}$	3,57	1,00	1,06
$5,3.10^{-4}$	$1,02.10^{-2}$	$5,37.10^{-4}$	$4,71.10^{-4}$	$6,55.10^{-5}$	7,20	0,98	1,03

Tableau 19 : calcul des différentes concentrations en ions libres lorsque la solution de Bu_4NI contient différentes concentrations analytiques de Bu_4NClO_4

Si l'on porte $i_{\gamma'}/i_d$ en fonction de Log(γ'), on arrive au résultat représenté Fig.62.

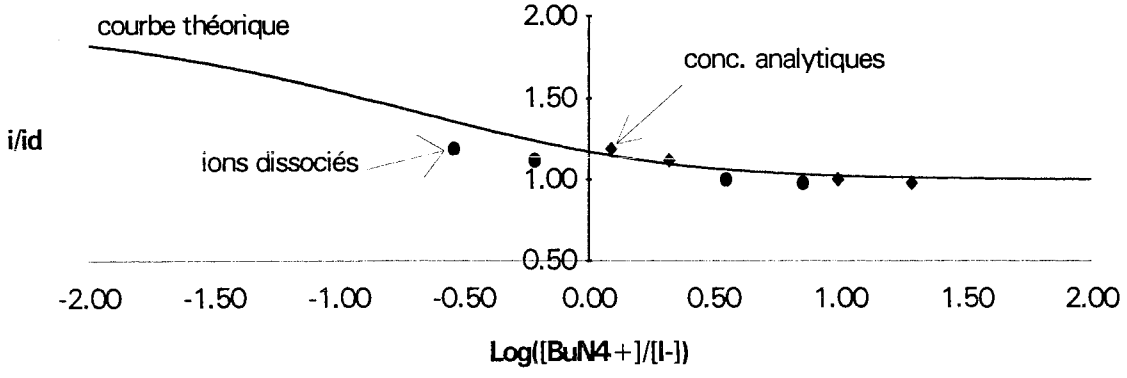


Fig.62 : Courbe $i_{\gamma'}/i_d = f(Log(\gamma'))$ pour Bu_4NI dans CH_2Cl_2

(•) avec γ ', (◆) avec γ, (—) théorique

Les courbes $i_{\gamma'}/i_d$ = f(Log(γ')) (Fig.62) ne permettent pas d'affirmer que l'utilisation des concentrations en ions libres, à la place des concentrations analytiques, améliore la corrélation expérience/théorie. En effet, dans les deux cas, les points sont proches de la courbe théorique. Notre concentration initiale en iodure ($5,3.10^{-4}$ M) étant faible, il est difficile d'obtenir un nombre de points raisonnables. Il serait préférable de prendre une concentration élevée en iodure afin d'atteindre des valeurs plus faibles de γ'.

3- II- A- 5- Modélisation des effets de migration sur l'oxydation des ions iodure en milieu peu dissociant

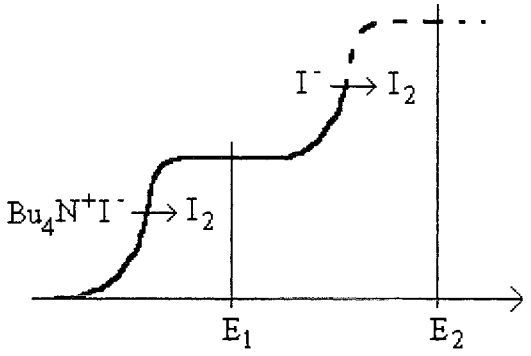
Le tableau 20 rassemble les différentes valeurs expérimentales du rapport i/i_d au niveau de chacune des vagues d'oxydation lorsque l'on est en excès de Bu_4NClO_4. Ces résultats sont comparés aux valeurs théoriques obtenues dans les milieux dissociants en utilisant les différentes hypothèses présentées dans le premier chapitre. On constate en premier lieu qu'il y a bon accord, ce qui semble indiquer que tout se passe comme si le solvant était dissociant.

ds CH_2Cl_2 sat.H_2O	B. Benzakour (éq.36)	M. Perdicakis (schéma)	Amatore	expérimental
$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{I_3^-/I^-}$	1, 5	1, 3 (Fig.63)	—	1, 3 ± 0, 1
$\left(\frac{i}{i_d}\right)_{I_2/I^-}$	2, 0	2, 0	2, 0	1, 9 ± 0, 1

Tableau 20 : Valeurs théoriques et expérimentales de i/i_d pour l'oxydation des ions iodure dans le CH_2Cl_2 sat.H_2O, à une UME de Pt.

En milieu peu dissociant, la modélisation est délicate dans le mesure où coexistent ions libres et paires d'ions d'une part et que l'ajout d'électrolyte stabilise les paires d'ions. Il semble néanmoins que l'on puisse appliquer les raisonnements avancés pour interpréter nos résultats expérimentaux.

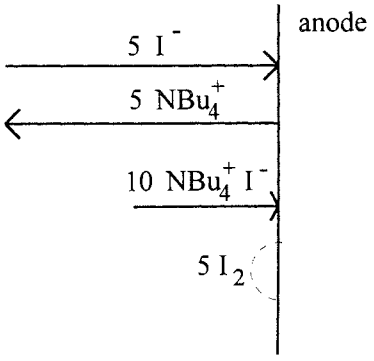
Pour simplifier les calculs, on admet que les paires d'ions Bu_4N^+,I^- s'oxydent avant les ions libres I^- et exaltent les phénomènes de migration des ions I^-. L'iode formé est neutre donc ne participe pas au transport du courant.



Pour simplifier, plaçons nous au potentiel où l'on observe l'oxydation totale des iodures en iode. Supposons que 1/10 de la concentration analytique d'iodure soit sous forme d'ions libres.

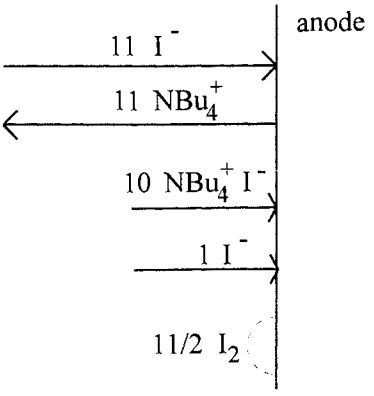
Au potentiel E_1 : On suppose qu'il arrive 10 Bu_4N^+,I^- qui arrivent par diffusion à l'anode:

$$10\ (Bu_4N^+,I^-) - 10e \rightarrow 5\ I_2 + 10\ Bu_4N^+$$



Le courant nécessaire à l'oxydation des paires d'ions est équivalent à 10 électrons, et est assuré par la migration de 5 Bu_4N^+ et 5 I^-.

Au potentiel E_2, il y a transformation électrochimique de 10 Bu_4N^+,I^- et 1 I^- arrivant par diffusion:



L'oxydation de 10 Bu_4N^+,I^- et 1 I^- nécessitent 11 charges transportées par la migration de 11 Bu_4N^+. Les ions I^- et Bu_4N^+ migrent à la même

vitesse, par conséquent, 11 I^- arrivent à l'anode par migration, ils transportent eux même le courant nécessaire à leur oxydation.
La réaction électrochimique totale nécessite donc le passage de 22 électrons.

En présence d'électrolyte support, les espèces I^- n'arrivent plus par migration et le courant limite est réduit de moitié par rapport à sa valeur initiale: $i/i_d = 2,0$.

Les résultats sont donc formellement analogues à ceux obtenus par B. Benzakour dans le DMSO et le carbonate de propylène [**110**].

Tout semble indiquer que ce raisonnement, basé sur l'exaltation des phénomènes de migration des ions par les paires d'ions, puisse s'appliquer au niveau des différentes étapes d'oxydation.

Pour expliquer l'influence de l'ajout d'électrolyte sur la première vague, nous raisonnons donc comme si le solvant était dissociant, en adoptant l'hypothèse de M. Perdicakis qui prend en compte le transport du courant par la migration des espèces chargées I_3^- formées au cours de l'oxydation (Fig.63).

L'équation générale (éq.50) de M. Perdicakis et B Lomaglio est établie pour une réaction électrochimique Ox - ne $\rightleftharpoons$ Red n'engageant pas de coefficient, c'est-à-dire lorsque l'espèce électroactive passe d'une charge z à une charge (z ± n). L'évaluation de i/i_d, pour la première vague $I^- \rightarrow I_3^-$, se fait donc en passant par les schémas de B. Benzakour mais en considérant l'espèce formée à l'électrode.

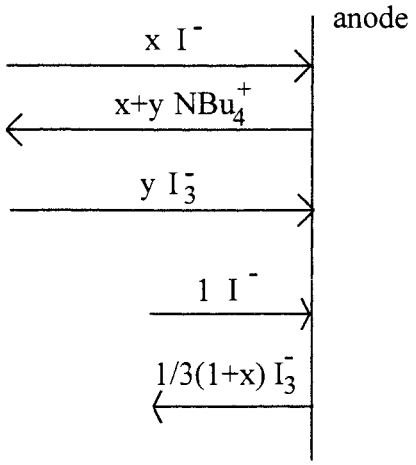


Fig.63 : Modélisation de la première vague d'oxydation de l'iode : $I^- \rightarrow I_3^-$

En ce plaçant au potentiel d'oxydation de I^- en I_3^-, et, suivant la Fig.63, l'équation de la réaction électrochimique s'écrit :

$$(1+x)I^- - \frac{2}{3}(1+x)e \rightleftharpoons \frac{1}{3}(1+x)I_3^- \qquad \text{(éq.58)}$$

Il y a donc formation de 0, 33(1+x) I_3^- à l'anode dont on suppose qu'une partie, y, participe à la migration.
D'après l'équation (éq.58), la réaction électrochimique nécessite le passage d'un courant équivalent à 0, 66(1+x) électrons, qui sera assuré par la migration de x I^-, y I_3^- et (x+y) NBu_4^+.

L'hypothèse de ce travail étant basée sur l'égalité des mobilités absolues, il est possible d'écrire :

$$\frac{2}{3}(1+x) = x\left|z_{I^-}\right| + (x+y)z_{NBu_4^+} + y\left|z_{I_3^-}\right| = 2(x+y) \qquad \text{(éq.59)}$$

Comme les ions I^- et I_3^- migrent à la même vitesse, on établit une deuxième relation:

$$y = \frac{1}{3}x(1+x) \qquad \text{(éq.60)}$$

La détermination de x, par la résolution du système à deux équations (éq.59, 60) et deux inconnues, permet d'atteindre la valeur de i/i_d, puisque $i/i_d = (1+x)/1$.

On parvient à x = 0, 30 et par conséquent:

$$\boxed{\left(\frac{i}{i_d}\right)_{I^- \rightarrow I_3^-} = 1,30}$$

Ce résultat correspond bien avec la valeur expérimentale obtenue dans CH_2Cl_2 et confirme donc que tout se passe comme si l'on était en milieu dissociant.

3- II- B- REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE L'IODE

3- II- B- 1- Stabilité de l'iode

La stabilité de l'iode dans les solvants organiques est souvent réduite du fait de la réaction de l'iode sur le solvant. C'est le cas par exemple dans le DMSO. B. Benzakour a utilisé l'acétonitrile où la réaction:

$$CH_3C \equiv N + 2I_2 \rightleftharpoons CH_2IC \equiv N + I_3^- + H^+$$

ne se produit pas de façon significative [**110**]. Le système ayant déjà été étudié de façon approfondie dans l'acétonitrile, seul son comportement vis-à-vis d'un ajout d'électrolyte support a été examiné.

Dans CH_2Cl_2, l'iode ne réagit pas avec le solvant et les ions triiodure sont stables.

3- II- B- 2- Comportement électrochimique en présence d'électrolyte

Comme dans de nombreux solvants, la réduction de l'iode dans le dichlorométhane fait apparaître deux vagues successives (Fig. 64) correspondant aux réactions:

$$3I_2 + 2R_4N^+ + 2e \rightleftharpoons 2I_3^-, R_4N^+$$

$$2I_3^-, R_4N^+ + 4R_4N^+ + 4e \rightleftharpoons 6I_3^-, R_4N^+$$

Des phénomènes d'adsorption perturbent le tracé des courbes voltampérométriques au niveau de la deuxième vague de réduction uniquement. Pour éviter ces problèmes, les tracés voltampérométriques sont réalisés à une vitesse de balayage élevée (20 mVs^{-1}), tout en restant dans les conditions de l'état stationnaire. En effet, les tracés aller et retour ne font pas apparaître de pic d'oxydation correspondant aux espèces produites à l'électrode, la vitesse de balayage n'étant pas suffisamment rapide. Dans ces conditions, la seconde vague est double de la première, comme dans de nombreux solvants. En présence d'un excès d'électrolyte support (environ 50 fois plus d'électrolyte que d'iode), le rapport β/α, β étant le courant limite de la vague totale et α celui de la première vague, est égal à 2,7 (Fig.64) (théoriquement 3,0), conformément au nombre d'électrons échangés dans les deux étapes.

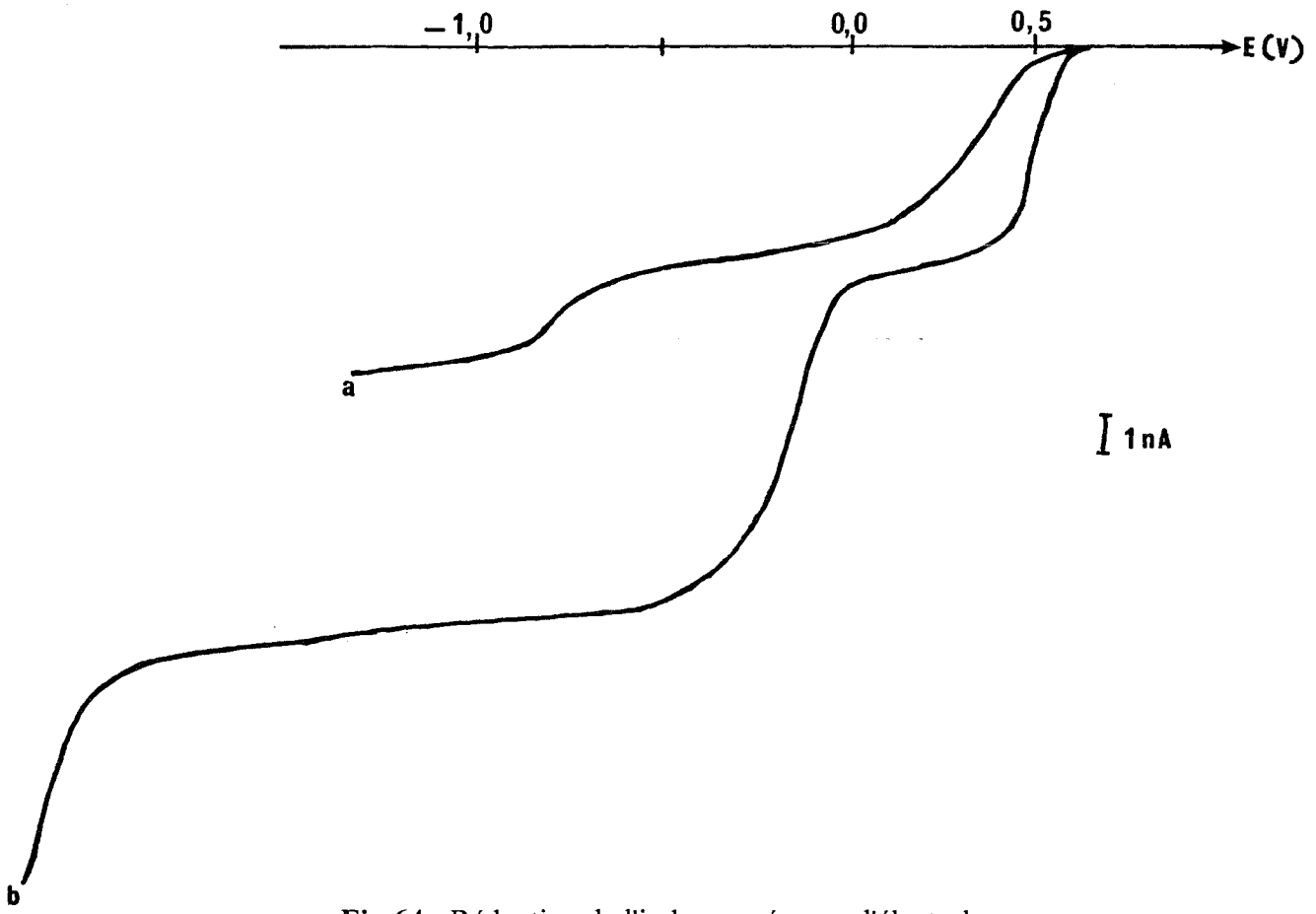


Fig.64 : Réduction de l'iode en présence d'électrolyte support dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, UME Pt, 20 $mV.s^{-1}$, I_2 1, 9.10^{-4} M, (a) en absence d'électrolyte, (b) avec NBu_4ClO_4 5, 2.10^{-4} M

Le coefficient de diffusion de l'iode, $D(I_2)$, dans le dichlorométhane est calculé à partir du courant limite de diffusion de sa première vague de réduction car elle n'est pas perturbée par les phénomènes d'adsorption. Il est égal à 2.10^{-5} $cm^2.s^{-1}$, ce qui correspond à une valeur un peu plus élevée que celle du ferrocène (1, 5.10^{-5} $cm^2.s^{-1}$).

Les potentiels de demi-vague, $E_{1/2}$, sont respectivement égaux à +0,50 V et -0,15 V par rapport à l'ECS pont éthanol (Fig.64).

Le tableau 11 regroupe les valeurs de $(E_{3/4} - E_{1/4})$ pour les deux vagues cathodiques. On en déduit que la première étape de réduction est nettement plus rapide que la deuxième. Mais les deux systèmes restent lents.

	$I_2 \rightarrow I_3^-$	$I_3^- \rightarrow I^-$
$(E_{3/4} - E_{1/4})$ exp.	90 mV	170 mV
$(E_{3/4} - E_{1/4})$ théo.	60 mV	30 mV

Tableau 21 : Critère de Tomes pour la réduction de I_2, UME Pt, dans CH_2Cl_2 sat.H_2O en présence d'électrolyte support

3- II- B- 3- Comportement électrochimique en absence d'électrolyte support

En absence d'électrolyte support, la réduction de l'iode présente également deux vagues. Le rapport β/α, défini précédemment, est sensiblement plus faible qu'en présence d'électrolyte et varie avec la concentration en iode. Ce rapport varie entre 1,3 et 1,5 lorsque la concentration en iode est respectivement entre $1{,}6.10^{-4}$ M et 10^{-3} M. Ce phénomène a également été observé par B. Benzakour dans l'acétonitrile mais de façon plus prononcée [**112**]. Les systèmes électrochimiques à étapes successives sont compliqués et il arrive qu'ils soient perturbés par des réactions chimiques de recombinaison. Il peut s'agir également de problèmes d'adsorption puisqu'en présence d'électrolyte le problème n'a pas lieu.

Une étude en fonction de la température permettrait de dire si cet écart est plus un problème cinétique que d'adsorption.

3- II- B- 4- Addition progressive d'électrolyte support

Un ajout d'électrolyte support, même en faible quantité (Fig. 64), dans une solution d'iode entraîne le redressement des courbes. Il ne modifie pas le courant limite de diffusion de la première vague cathodique ($I_2 \rightarrow X^+,I_3^-$) mais augmente considérablement celui de la deuxième vague ($X^+I_3^- \rightarrow X^+I^-$). Ceci s'explique par la migration des espèces chargées électroactives, en absence de sel:

* La première vague correspondant à la réduction d'une espèce moléculaire (I_2) reste inchangée puisque I_2 ne peut arriver à l'électrode que par diffusion. Son courant limite, même en absence de sel est donc un courant de diffusion pur.

* La deuxième étape correspond principalement à la réduction de la paire d'ions $I_3^-X^+$ formée au niveau de l'électrode, X^+ étant un cation de nature inconnue, apporté par le solvant. Cette paire d'ions libère quelques ions libres I_3^- qui sont soumis aux effets de migration, contrairement aux paires d'ions $I_3^-X^+$. Pour une concentration en

iode de $1,6.10^{-4}$ M et un ajout de 10^{-2} M en Bu_4NClO_4, on obtient un rapport i/i_d égal à 0,18 sur la 2ème vague. Ce rapport i/i_d passe à 0,31 pour une concentration de 10^{-3} M en iode.

Il est important de constater que, qualitativement, les effets apportés par l'ajout d'électrolyte dans CH_2Cl_2 est très proche de celui observé par B. Benzakour dans CH_3CN alors que les ions libres restent en faible concentration par rapport aux paires d'ions et aux molécules. Comme pour l'oxydation de l'iodure de tétrabutylammonium, tout se passe comme si le solvant avait un caractère dissociant. Nous adopterons donc la modélisation établie par B. Benzakour dans CH_3CN [**112**] pour quantifier l'effet d'électrolyte dans CH_2Cl_2.

La première vague est limitée uniquement par la diffusion de la molécule I_2. On ne dispose pas de modèle dans le cas où l'espèce électroactive est moléculaire et qu'elle se réduit en deux étapes. B. Benzakour admet que ce sont les produits chargés résultant de la 1ère réaction électrochimique qui assurent le passage du courant nécessaire à leur propre formation. On admettra donc que tout se passe comme si le solvant était dissociant. Les I_3^- formés s'éloignant de la cathode par migration seront moins nombreux à se réduire. Le courant limite de la 2ème vague doit donc être plus faible en absence qu'en présence d'électrolyte, ce qui est confirmé par l'expérience.

1ère vague :

Si $1I_2$ arrive par diffusion à la cathode (Fig.65), il se forme 0,66 I_3^- dont une partie x s'éloigne de l'électrode. Le courant nécessaire à cette réaction électrochimique est équivalent à 0,66 électron. Il est assuré par la migration des x ions I_3^- et des x cations X^+ provenant du milieu. La migration de x = 0,33 I_3^- est donc nécessaire. Par conséquent, la moitié des I_3^- formés à l'électrode vont donc quitter la cathode par migration pour assurer le passage du courant.

2ème vague:

Nous venons de montrer qu'au niveau de la première vague, en absence d'électrolyte, seulement la moitié des I_3^- formés vont se réduire car l'autre moitié sert au passage du courant nécessaire à la première réaction électrochimique. Par contre en présence d'électrolyte, tous les I_3^- vont se réduire. Par conséquent, le rapport théorique pour la 2ème étape devrait être $i/i_d = 0,5$ pour un schéma simple, sans recombinaison. La valeur expérimentale obtenue dans le cas d'une concentration élevée en iode se rapproche de cette valeur théorique.

On admet que le transport du courant de la réaction $I_3^- \rightarrow I^-$ est assuré par la migration des ions iodure produits à l'électrode et des contre-ions X^+ qui les accompagnent.

La réaction électrochimique s'écrit:

$$0{,}33\ I_3^- + 0{,}66\ e \rightleftharpoons 1\ I^-$$

Cette réaction nécessite le passage d'un courant équivalent à 0,66 électron

On peut donc adopter la représentation suivante (Fig.65):

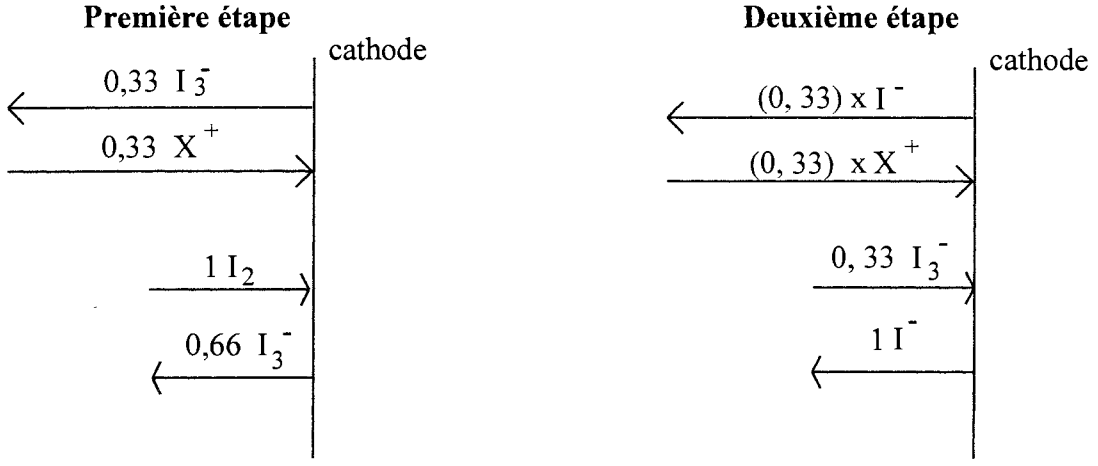


Fig.65 : Modélisation de la réduction de l'iode : $I_2 \rightarrow I^-$

L'expérience semble plus compliquée et rend difficile la quantification des effets de migration. Des réactions secondaires perturbent les systèmes en absence d'électrolyte support, essentiellement pour les faibles concentrations en solution.

3- II- C- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES IONS TRIIODURE

3- II- C- 1- Dosage d'une solution d'iodure par l'iode

Le tracé du faisceau de courbes voltampérométriques, correspondant au dosage d'une solution d'iodure dans le dichlorométhane par l'iode, est effectué à une UME de platine.

Les figures 66 et 67 représentent respectivement les différentes courbes obtenues en présence et en absence d'électrolyte support.

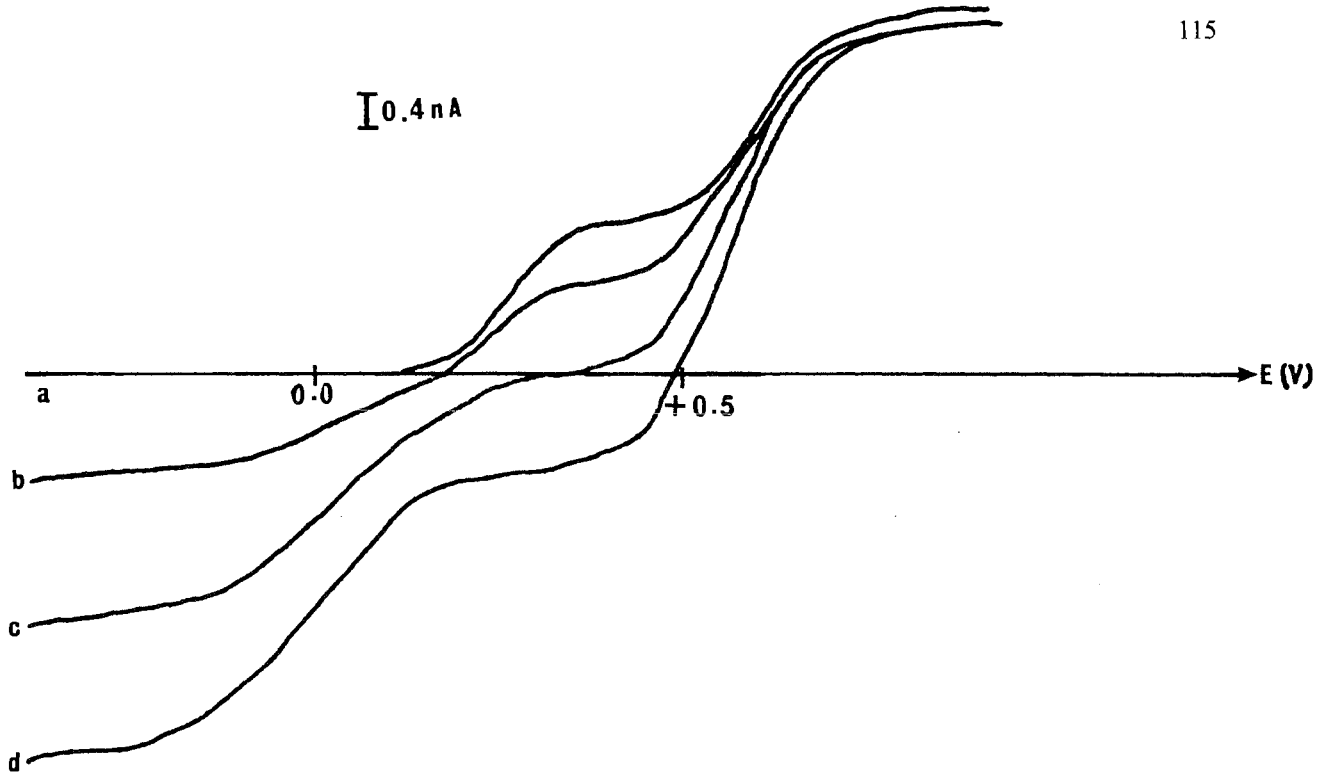


Fig.66 : Evolution des courbes I = f(E), en absence d'électrolyte, lors d'un ajout progressif de I_2 ($2{,}56.10^{-2}$ M) dans une solution de $5{,}35.10^{-4}$ M Bu_4NI, milieu CH_2Cl_2 sat. H_2O, UME Pt, 10 $mV.s^{-1}$, sans dégazage, (a) I_2 0 M, (b) $2{,}0.10^{-4}$ M I_2, (c) 5, 4.10^{-4} M I_2, (d) 7, 4.10^{-4} M

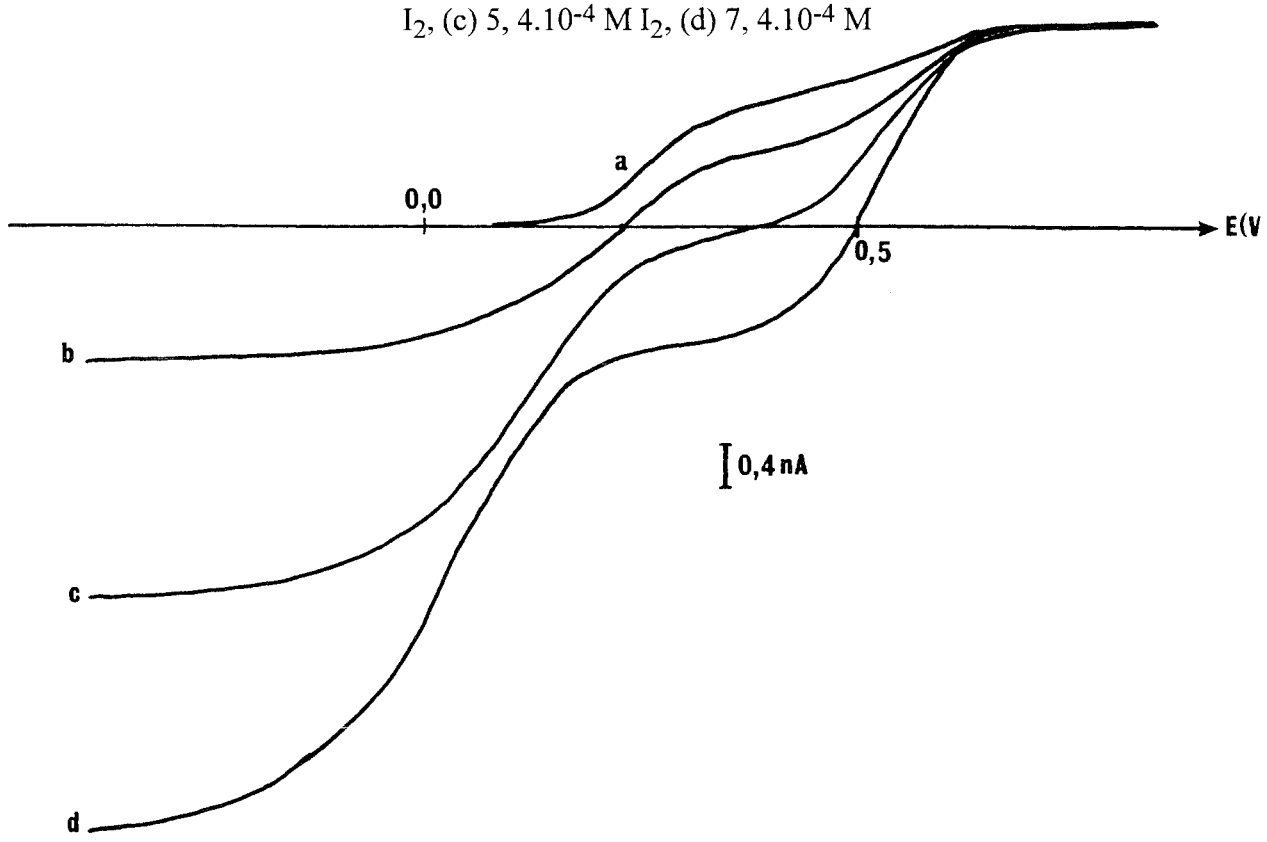


Fig.67 : Evolution des courbes I = f(E), en présence de Bu_4NClO_4 10^{-2} M, lors d'un ajout progressif de I_2 ($2{,}56.10^{-2}$ M) dans une solution de $5{,}35.10^{-4}$ M Bu_4NI, milieu CH_2Cl_2 sat. H_2O, UME Pt, 10 $mV.s^{-1}$, sans dégazage
(a) I_2 0 M, (b) $2{,}0.10^{-4}$ M I_2, (c) $5{,}4.10^{-4}$ M I_2, (d) $7{,}4.10^{-4}$ M

L'ajout progressif de I_2 sur une solution d'iodure permet de suivre électrochimiquement la réaction:

$$Bu_4N^+I^- + I_2 \rightleftharpoons Bu_4N^+I_3^-$$

Au fur et à mesure de l'addition d'iode, la vague d'oxydation des espèces iodure diminue au profit de la vague d'oxydation et de réduction des espèces triiodure:

$$Bu_4N^+I_3^- - e \rightarrow 3/2\ I_2 + Bu_4N^+ \qquad \text{(éq.61)}$$

$$Bu_4N^+I_3^- + 2e \rightarrow 3I^- + Bu_4N^+ \qquad \text{(éq.62)}$$

Il est intéressant de remarquer, en présence d'électrolyte, la hauteur des courants anodique et cathodique relatifs aux espèces I_3^-: lorsque la vague d'oxydation de I^- diminue de x nA, l'augmentation de la vague cathodique de I_3^- augmente de 2x nA, ce qui est conforme aux équilibres 61 et 62. Au delà du point équivalent, l'excès d'iode apparaît en réduction.

On peut suivre le titrage ampérométrique (Fig.68) en présence ou en absence d'électrolyte en se plaçant à +0,35 V par rapport à l'ECS (Rque: le potentiel de demi-vague variant légèrement avec la concentration de I_3^- en solution, le courant limite est pris dans une zone où (di / dE) est constant). Les deux méthodes aboutissent à une concentration en iodure égale à $5{,}4.10^{-4}$ M.

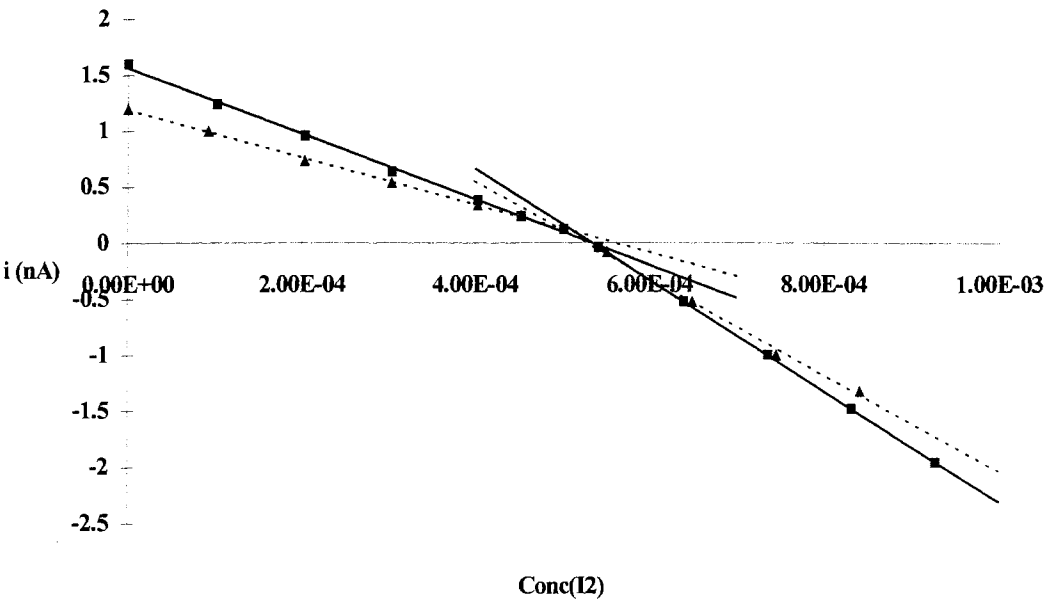


Fig.68 : Titrage ampérométrique de Bu_4NI par I_2 ($2{,}56.10^{-2}$ M) à une UME de Pt, (—) sans électrolyte support, (- - -) avec Bu_4NClO_4 10^{-2} M

3- II- C- 2- Effet de migration sur l'oxydation et la réduction des espèces triiodure en milieu peu dissociant

Comme dans l'acétonitrile (Cf Chap.2), les réactions précédentes ($I^- + I_2$) sont réalisées en présence et en absence d'électrolyte support afin d'étudier les phénomènes de migration sur l'oxydation et la réduction des ions triiodure dans le dichlorométhane saturé en eau. Nous pouvons ici encore comparer les effets de migration dans un milieu dissociant et peu dissociant, afin de connaître l'influence des paires d'ions sur les courants limites en présence et en absence d'électrolyte support.

Le tableau 22 regroupe les différentes valeurs de i/i_d dans les deux milieux. Pour la réduction comme pour l'oxydation des espèces triiodure, les résultats obtenus dans le dichlorométhane sont très voisins de ceux obtenus dans l'acétonitrile.

Les paires d'ions $Bu_4N^+I_3^-$ exaltent la migration des ions I_3^-. Les valeurs expérimentales du rapport i/i_d sont proches des valeurs théoriques calculées, comme si les espèces triiodures se trouvaient exclusivement sous forme d'ions libres. Pour simplifier, nous reprenons les résultats théoriques dans l'acétonitrile établis dans le Chap.2 (§ 2- II).

		i/i_d théorique	**i/i_d expérimental**
$Bu_4N^+I_3^- \rightarrow I_2$	**dans CH_2Cl_2 sat.H_2O**	2,0	2,1 ± 0,1
	dans CH_3CN	2,0	1,8 ± 0,1
$Bu_4N^+I_3^- \rightarrow Bu_4N^+I^-$	**dans CH_2Cl_2 sat.H_2O**	0,8	0,8 ± 0,1
	dans CH_3CN	0,8	0,7 ± 0,1

Tableau 22 : Valeurs théoriques et expérimentales de i/i_d pour l'oxydation ($I_3^- \rightarrow I_2$) et la réduction ($I_3^- \rightarrow I^-$) dans CH_2Cl_2 sat.H_2O et CH_3CN

3- II- D- CONCLUSION

Malgré la forte résistivité du solvant, il est possible de suivre par ultramicroélectrochimie en absence d'électrolyte les transformations suivantes :

$I^- \rightarrow I_3^- \rightarrow I_2$, $I_2 \rightarrow I_3^- \rightarrow I^-$, $I_3^- \rightarrow I^-$ et $I_3^- \rightarrow I_2$.

Comme dans un milieu dissociant, il existe, pour un système donné, une relation linéaire i = k([C]). Ce qui laisse supposer que les paires d'ions et les ions libres ont la même réponse électrochimique.

Le dichlorométhane est un solvant de basse permittivité diélectrique. Les paires d'ions prédominent et pourtant les effets de migration sont identiques à ceux obtenus dans l'acétonitrile. En utilisant les raisonnements proposés par Stojek pour expliquer les phénomènes de migration dans la cas d'un acide faible en milieu dissociant, il est possible d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus dans le dichlorométhane. On admet que les paires d'ions exaltent les phénomènes de migrations des ions électroactifs.

Les effets de migration étant très proches dans l'acétonitrile et dans le dichlorométhane, il est possible, pour simplifier, d'utiliser les modèles établis au Chap.1 pour un milieu dissociant, sur la base d'hypothèses relativement simples. Ils donnent dans tous les cas de bonnes prévisions sur les effets de migration.

Les effets de migration pouvant être quantifiés dans le dichlorométhane, de nouvelles perspectives peuvent être envisagées quant à l'analyse électrochimique sans électrolyte support des milieux peu dissociants.

3- III- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE PICRIQUE ET DES PICRATES

3-III- A- L'ACIDE PICRIQUE

3- III- A- 1- Introduction

L'acide picrique ou 2, 4, 6- trinitrophénol est un acide fort dans l'eau, avec un pK_a de 0, 4 [**113**] et pratiquement fort dans le diméthylsulfoxyde [**114**]. Par contre, il est faible dans l'acétonitrile (ε = 36, 2), pK_a = 8, 6 à 6, 5 selon les références [**115**], dans l'acétone (ε = 20, 7), pK_a = 3, 9, valeur souvent contradictoire [**116**] et dans le chloroforme (ε = 4, 8), pK_a = 7, 25 [**117**].

Les caractéristiques spectrales de HPic et Pic^- sont rassemblées dans le tableau 23.

	λ_{max}	ε_{max}
Pic^- (ds eau)	356 nm	16550
HPic (ds CH_2Cl_2)	347 nm	5000
Pic^- (ds CH_2Cl_2)	375 nm	20080

Tableau 23 : Caractéristiques spectrales de HPic et Pic^- dans CH_2Cl_2

La solution de HPic est incolore dans CH_2Cl_2 saturé en eau, il se trouve donc entièrement sous forme moléculaire.

3- III- A- 2- Propriété électrochimique de HPic à une UME de Pt

3- III- A- 2- a- En présence d'électrolyte support

L'acide picrique est électroréductible dans le dichlorométhane. Il donne, en présence de Bu_4NClO_4 ($5{,}5.10^{-4}$ M), une vague cathodique à -0,35 V /ECS (Fig.69 b).

A partir du courant limite, le calcul du coefficient de diffusion de l'acide picrique donne $D(HPic) = 1{,}4.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$, valeur proche de celle du ferrocène ($1{,}5.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$). La réaction électrochimique correspond donc à l'échange d'un seul électron. Elle correspond à la réduction du proton, et non pas à celle des groupements nitro.

Pour éviter l'évaporation du solvant, qui modifierait les concentrations en solution, ces courbes cathodiques peuvent également être tracées sans dégazage. La vague en réduction, à -0,25 V /ECS, correspond alors à la réduction de l'oxygène en présence d'acide. On peut ainsi déterminer sans désaération les concentrations en acide picrique.

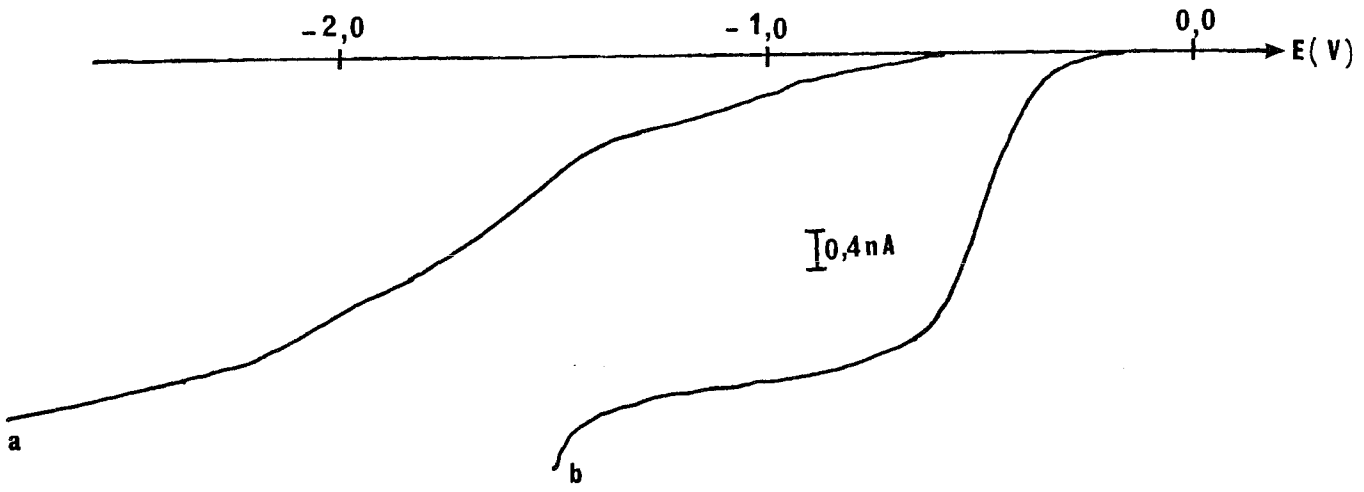


Fig.69 : Effet d'électrolyte sur la réduction de HPic dans CH_2Cl_2,
UME Pt, dégazage par barbotage d'argon, 10 $mV.s^{-1}$,
(a) HPic 5, 7.10^{-4} M, (b) HPic 5, 7.10^{-4} M + Bu_4NClO_4 $5{,}4.10^{-4}$ M

3- III- A- 2- b- Sans électrolyte support

Le voltampérogramme en absence d'électrolyte est mal défini en raison d'une très forte chute ohmique (Fig.69 a), mais le palier de diffusion semble être atteint. Ceci indique que la solution est peu conductrice et par conséquent, confirme le caractère moléculaire de l'acide picrique.

Cependant, la chute ohmique semble être plus importante que pour le ferrocène (Tableau 24).

	sans électrolyte	**[Bu_4NClO_4] / [HPic] = 1**
($E_{1/4}$ -$E_{3/4}$)	720 mV	150 mV

Tableau 24 : Critère de Tomes pour la réduction de HPic dans CH_2Cl_2
avec et sans électrolyte support

L'addition de Bu_4NClO_4 en faible proportion ([Bu_4NClO_4] / [HPic] = 1) dans une solution d'acide picrique (Fig.69) redresse considérablement la vague (Tableau 24) et ne fait pas varier la hauteur du palier de diffusion.

3- III- B- LES IONS PICRATE

3- III- B- 1- Introduction

Les solutions de R_4NPic sont préparées par extraction liquide-liquide à partir d'une solution aqueuse de R_4NHSO_4 et d'acide picrique en phase organique selon l'équilibre suivant:

$$HPic_{org} + R_4N^+_{aq} \rightleftharpoons R_4N^+,Pic^-_{org} + H^+_{aq}$$

R est un groupement butyle, éthyle ou hexyle.

Les ions sulfate acide HSO_4^- ont été choisis car leur caractère hydrophile ne leur permet pas de s'extraire en phase organique. R_4NHSO_4 est mis en excès pour que l'équilibre soit sensiblement déplacé vers la droite.

Pour le groupement éthyle, la réaction n'est pas complète, une certaine quantité d'acide picrique passe dans l'eau. Cette quantité est déterminée par spectrophotométrie en phase aqueuse à λ_{max} = 356 nm. Connaissant la concentration initiale, la concentration de picrate en phase organique est ainsi connue. Si les concentrations en HPic et Et_4NHSO_4 sont respectivement $1{,}86.10^{-3}$ M et $5{,}1.10^{-2}$ M, on obtient une solution de Et_4NPic à la concentration $1{,}6.10^{-3}$ M (soit 91 % de rendement d'extraction).

Les pK_d des picrates de tétraalkylammonium sont connus dans le dichlorométhane [**74-76**] sauf celui de Bu_4NPic, la concentration en ions libres étant trop faible pour être déterminée correctement. En comparant les valeurs de pK_d dans le 1, 1-dichloroéthane et dans CH_2Cl_2 (Tableau 25), on peut estimer approximativement le pk_d de Bu_4Pic dans le dichlorométhane à 4,0.

D'après les diagrammes de Flood que l'on peut généraliser aux réactions de dissociation des paires d'ions, on sait que $Bu_4N^+ClO_4^-$ sera totalement dissocié pour $-\log C^0 \geq pK_d + 1{,}0 = 5{,}0$ et totalement sous forme de paires d'ions pour $-\log C^0 \leq pK_d - 1{,}0 = 3{,}0$.

pk_d	**1, 1-dichloroéthane (ε = 10) [118]**	**dichlorométhane (ε = 9)**
Et_4NPic	4,45	4,26 **[74]**
P_4NPic	4,4	4,10 **[74]**
Bu_4NPic	4,35	estimation : 4,0

Tableau 25 : Comparaison des valeurs de pk de dissociation dans le 1, 1-dichloroéthane et dans le dichlorométhane

Le système sera étudié par électrochimie en présence et en absence d'électrolyte support afin de préciser la réaction d'oxydation des ions picrate et d'établir des courbes d'étalonnage qui seront utilisées lors de l'étude des extractions liquide-liquide.

3- III- B- 2- Propriété électrochimique des ions picrate à une UME de Platine

3- III- B- 2- a- En présence d'électrolyte support

Les ions picrate sont oxydables dans le dichlorométhane, en présence de Bu_4NClO_4 ($7{,}7.10^{-3}$ M), à +1,50 V /ECS (Fig.70 b).

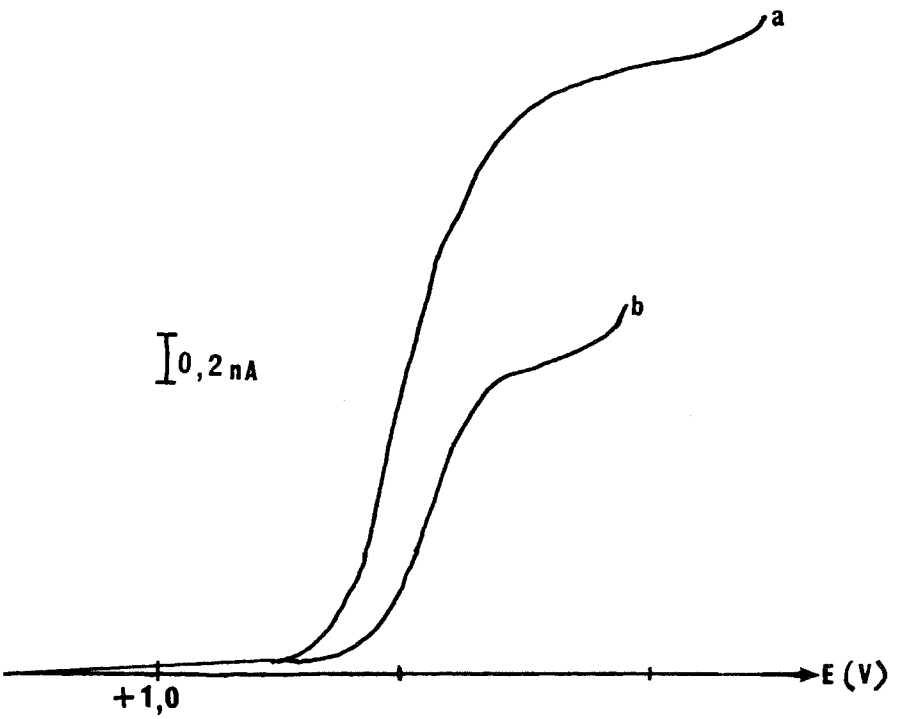


Fig. 70 : Effet d'électrolyte sur une solution de Bu_4NPic $2{,}6.10^{-4}$ M dans CH_2Cl_2 sat.tamp., 10 $mV.s^{-1}$, ECS pont éthanol, (a) sans électrolyte support, (b) avec Bu_4NClO_4 $7{,}7.10^{-3}$ M

Si l'on suppose que les coefficients de diffusion des espèces iodure et picrate sont égaux, l'oxydation du picrate de tétrabutylammonium correspond à un échange monoélectronique, comme dans le cas des phénates [**119**].

La réaction d'oxydation du picrate proposée est:

$$Bu_4N^+Pic^- - e \rightleftharpoons Pic^{\cdot} + Bu_4N^+$$

Cet échange monoélectronique sera confirmé par l'effet d'électrolyte décrit plus loin.

Une relation linéaire est obtenue entre le courant limite de diffusion et la concentration analytique en picrate. Le coefficient de diffusion D(Pic^-) est égal à $1,1.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$.

Le critère de Tomes ($E_{3/4}$ - $E_{1/4}$) = 110 mV indique que le système $Pic^{\cdot}$ /$Bu_4N^+Pic^-$ n'est pas rapide.

3- III- B- 2- b En absence d'électrolyte support

Comme en présence d'électrolyte support, les ions picrate s'oxydent à +1,50 V /ECS (Fig.65a). Les courbes de la Fig.70 montrent que pour une même concentration en picrate, le courant limite en oxydation, en absence d'électrolyte, est multiplié par deux.

Comme en présence d'électrolyte et comme dans le cas des iodures, il y a proportionnalité entre le courant limite et la concentration analytique en picrate (Fig.71). Or le pourcentage en ions libres (Pic^-) et en paires d'ions (Bu_4N^+,Pic^-) dépend de cette concentration: par exemple la dissociation de Bu_4N,Pic (pk_d = 4,0) est de 46 et 73%, respectivement pour $2,6.10^{-4}$ M et 5.10^{-5} M. Cela indique que i est directement lié à la somme des concentrations Pic^- + Bu_4N^+,Pic^-.

Des courbes voltampérométriques ont pu être tracées pour une concentration en ions picrate égale à 2.10^{-5} M : c'est la limite de détection de l'UME de Pt utilisée dans le dichlorométhane.

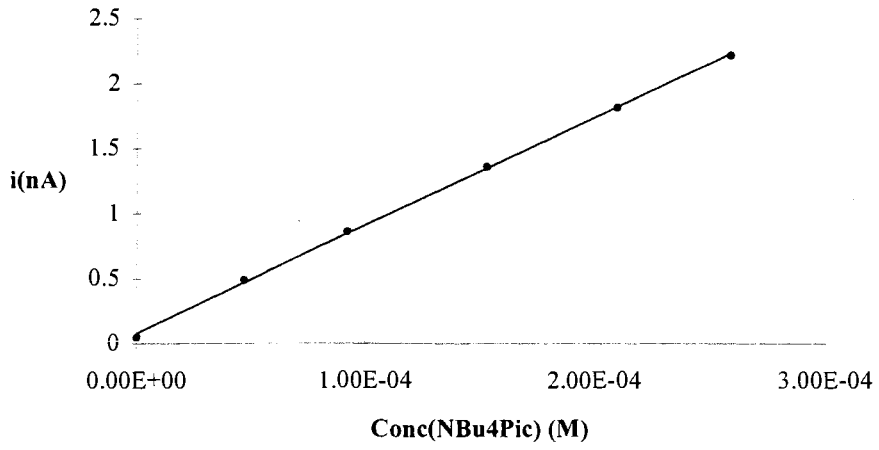


Fig.71 : Variation du courant limite de diffusion avec la concentration en Bu_4NPic, sans électrolyte support, courant limite mesuré à E = 2, 0 V, UME Pt

3- III- B- 2- c- Addition progressive d'électrolyte

L'ajout d'électrolyte Bu_4NClO_4 entraîne une diminution du courant limite: il est divisé par 1,25 lorsque [Bu_4NPic] = [Bu_4NClO_4] et par 1,90 lorsque [Bu_4NClO_4] = 10.[Bu_4NPic] (Fig.72, 73). En excès d'électrolyte, le rapport i/i_d reste égal à 1,90.

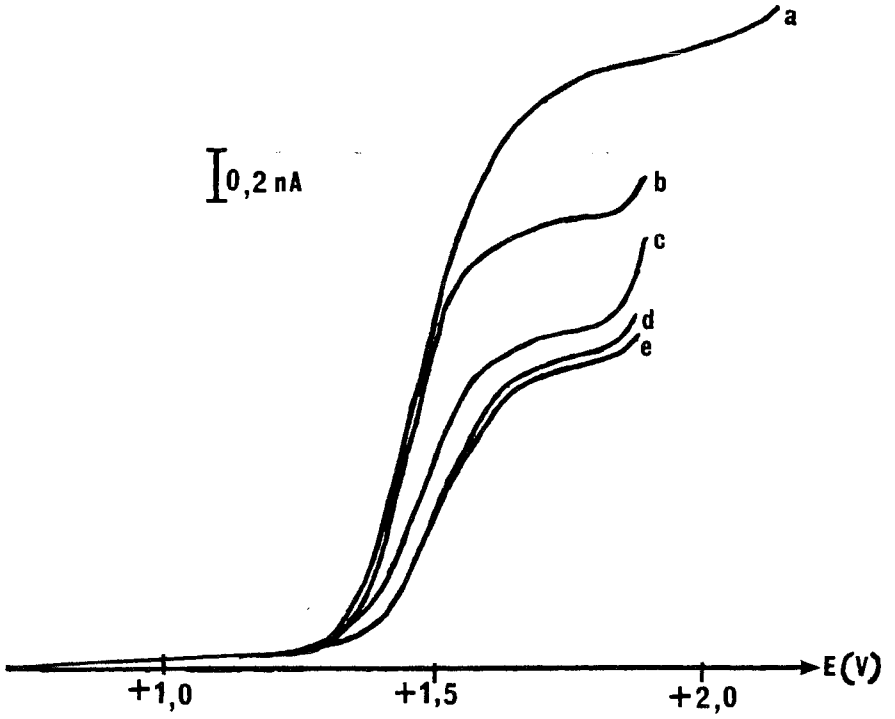


Fig.72 : Variation des courbes voltampérométriques lors de l'ajout progressif de Bu_4NClO_4 sur Bu_4NPic 2, 6.10^{-4} M, UME Pt, 10 $mV.s^{-1}$, Bu_4NPic 2, 6.10^{-4} M + Bu_4NClO_4 (a) 0, (b) 10^{-4}M, (c) 1, 2.10^{-3} M (d) 2.10^{-3} M (e)7, 7.10^{-3} M

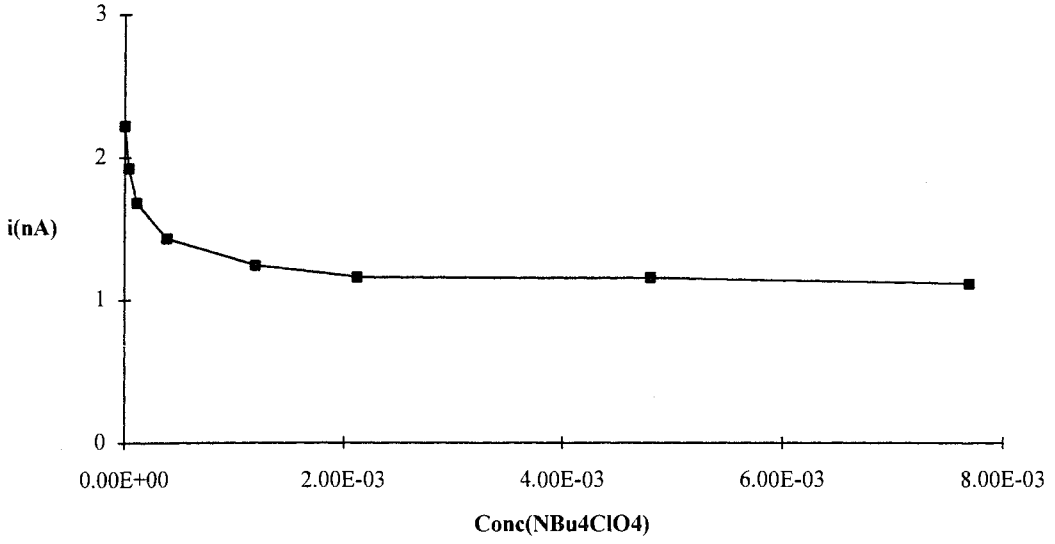


Fig.73 : Variation du courant limite (à E = +1, 80 V par rapport à l'ECS) d'une solution de Bu_4NPic $2,6.10^{-4}$ M, lors d'ajouts successifs de Bu_4NClO_4

Si l'on admet que la paire d'ions Bu_4N^+,Pic^- exalte la migration des ions libres Pic^-, le rapport doit être égal à 2,0 comme en milieu dissociant où n = z.

Les résultats théoriques et expérimentaux sont donc proches et vérifient l'hypothèse d'un échange monoélectronique.

La valeur du rappor i/i_d confirmerait que le radical picrate ne réagit pas avec l'eau pour donner des espèces ioniques qui participeraient à la migration.

3- III- B- 3- Déprotonation de l'acide picrique par la trioctylamine

Les tracés voltampérométriques (Fig.74), en présence d'électrolyte support, sur une UME de Pt, permettent de suivre la déprotonation de l'acide picrique par la trioctylamine (B) selon la réaction:

$$HPic_{org} + B_{org} \rightleftharpoons BHPic_{org}$$

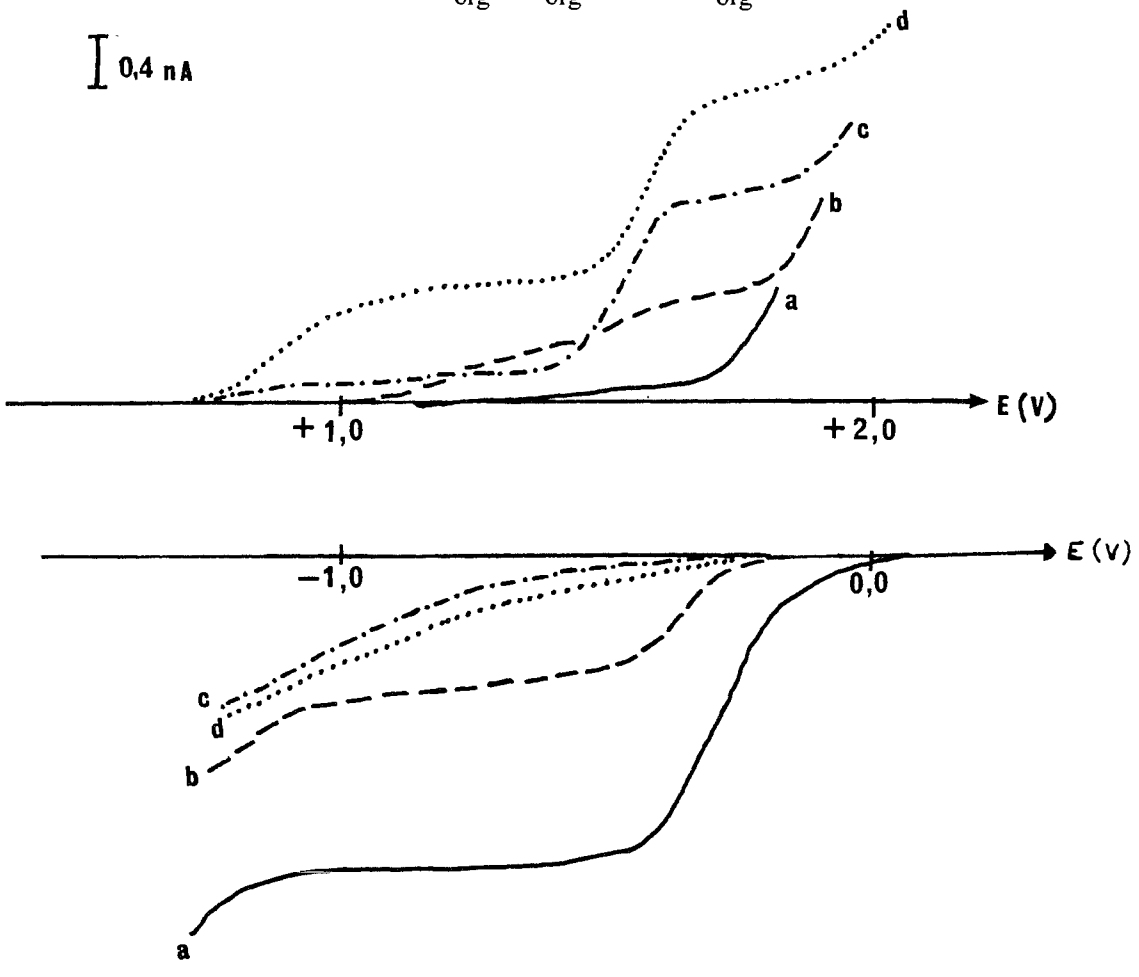


Fig. 74 : Tracés voltampérométriques, à une UME Pt (Bu_4NClO_4 10^{-3} M), de la déprotonation de HPic $3{,}9.10^{-4}$ M par ajout progressif de trioctylamine (TOA): (a) 0 M, (b) $2{,}5.10^{-4}$ M, (c) $4{,}9.10^{-4}$ M, (d) $7{,}3.10^{-4}$ M

Lors d'un ajout de B dans une solution de HPic, la vague de réduction diminue et le signal anodique dû au picrate Pic^-BH^+ apparaît à +1,50 V/ECS. La solution est jaune. L'excès d'amine est mis en évidence par sa vague d'oxydation à +0,90V /ECS. L'équilibre semble complexe car une prévague apparaît à +1,25 V /ECS lorsque l'on se trouve en défaut d'amine par rapport à l'acide picrique.

Le fait que l'on ne puisse pratiquement pas tracer le voltampérogramme en absence d'électrolyte, indique que la solution n'est pas conductrice et que le phénomène d'hétéroconjugaison entre BH^+ et Pic^- intervient de manière significative. Par électrochimie, on note donc une différence sensible de comportement entre BHPic et Bu_4NPic. Ceci se confirme par spectrophotométrie puisque BHPic a son maximum d'absorbance à 345 nm et R_4NPic à 375 nm [**74**].

3- III- C- CONCLUSION

Le picrate de tétrabutylammonium est électro-oxydable dans le dichlorométhane saturé en eau. Il sera donc possible de suivre son extraction par ultramicroélectrochimie. Comme dans le cas des iodures, l'intensité du courant anodique est proportionnelle à la concentration totale en picrate présent en solution. Les effets d'électrolyte observés confirment le processus électrochimique engageant un seul électron.

On peut noter que la neutralisation de l'acide picrique par la trioctylamine conduit à une entité BHPic peu ionisée par suite de l'existence d'interactions fortes par liaison hydrogène.

3- IV- EXALTATION DU COURANT DE MIGRATION D'ESPECES ELECTROACTIVES DANS LE DICHLOROMETHANE

3- IV- A- INTRODUCTION

Nous avons observé et quantifié les effets d'exaltation en milieu dissociant (CH_3CN). Les phénomènes d'extraction pouvant faire intervenir simultanément espèces moléculaires et ioniques, il est essentiel, avant d'entreprendre une étude électrochimique, de savoir si les phénomènes d'exaltation observés dans l'acétonitrile

sont également mis en évidence dans le dichlorométhane où les paires d'ions peuvent être en grand excès par rapport aux ions libres.

La présence d'une molécule subissant une transformation électrochimique précédant celle d'une espèce ionique, entraîne une modification des phénomènes de migration des ions lorsque l'on se trouve en absence d'électrolyte support. Concrètement, on peut observer un accroissement ou une diminution du courant limite correspondant à l'espèce ionique électroactive.

Dans les milieux dissociants, ces phénomènes ont été largement étudiés en ultramicroélectrochimie par B. Benzakour [**54**], C. Piatnicki [**35**] et par R. Pasturaud [**120**]. Ces auteurs ont montré leur importance dans l'évaluation ampérométrique des concentrations des espèces électroactives.

En milieu peu dissociant, nous avons évoqué l'intervention des paires d'ions dans l'exaltation des phénomènes de migration des ions électroactifs qui les composent. Nous aborderons dans ce chapitre l'influence que peut avoir une molécule, comme le ferrocène sur la réponse électrochimique des halogénures tels que les iodures ou les bromures, en soulignant le fait que ces phénomènes peuvent se produire en principe en milieu biphasique comme nous le verrons plus loin (Cf §4- II- A- 7).

Dans l'acétonitrile, on a vu que le ferrocène exaltait très fortement la réponse ultramicroélectrochimique de I^- et Br^-. Il s'agit de voir si ces phénomènes se produisent également lorsque le solvant est peu dissociant.

3- IV- B- EXALTATION DE LA VAGUE DES HALOGENURES PAR LE FERROCENE

Ces phénomènes d'exaltation sont observés sur la vague d'oxydation des ions iodure et des ions bromure lorsque les solutions contiennent du ferrocène. L'exploitation des courbes dans CH_2Cl_2 est un peu plus difficile que dans l'acétonitrile (Cf §2-II-B). En effet, en absence d'électrolyte, le Fc s'oxyde au niveau de la $2^{ème}$ vague des iodures et de la $1^{ère}$ vague des bromures. En exploitant le courant anodique total ($Fc + I^-$) ou ($Fc + Br^-$), l'exaltation du courant anodique est mesurable.

3- IV- B- 1- Cas des iodures :

Pour des commodités de manipulation, des concentrations voisines en ferrocène et en Bu_4NI sont utilisées (Fig.75).

Qualitativement, on peut admettre que les ions Bu_4N^+ et I^- provenant de la dissociation de la paire d'ions, assurent par migration le passage du courant nécessaire à l'oxydation du ferrocène. Il y a donc accumulation de I^- à l'électrode avant que ne se produise globalement l'oxydation des iodures sous forme d'ions libres ou de paires d'ions. L'exploitation des résultats est regroupé dans la tableau 26. On constate que l'exaltation observée expérimentalement est proche de celle calculée à partir d'un modèle qui s'applique en principe aux milieux dissociants.

La présence d'électrolyte Bu_4NClO_4 en excès fait disparaître l'effet d'exaltation. Si i_{Fc} et i_{I^-} sont les courants limites en absence d'électrolyte, le courant relatif au mélange (I^- + Fc) en présence d'électrolyte devrait être égal à $i_{Fc} + \frac{i_{I^-}}{2} = 4,55\text{nA}$. Il est égal en réalité à 5,10 nA. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que la concentration en électrolyte n'est pas suffisante.

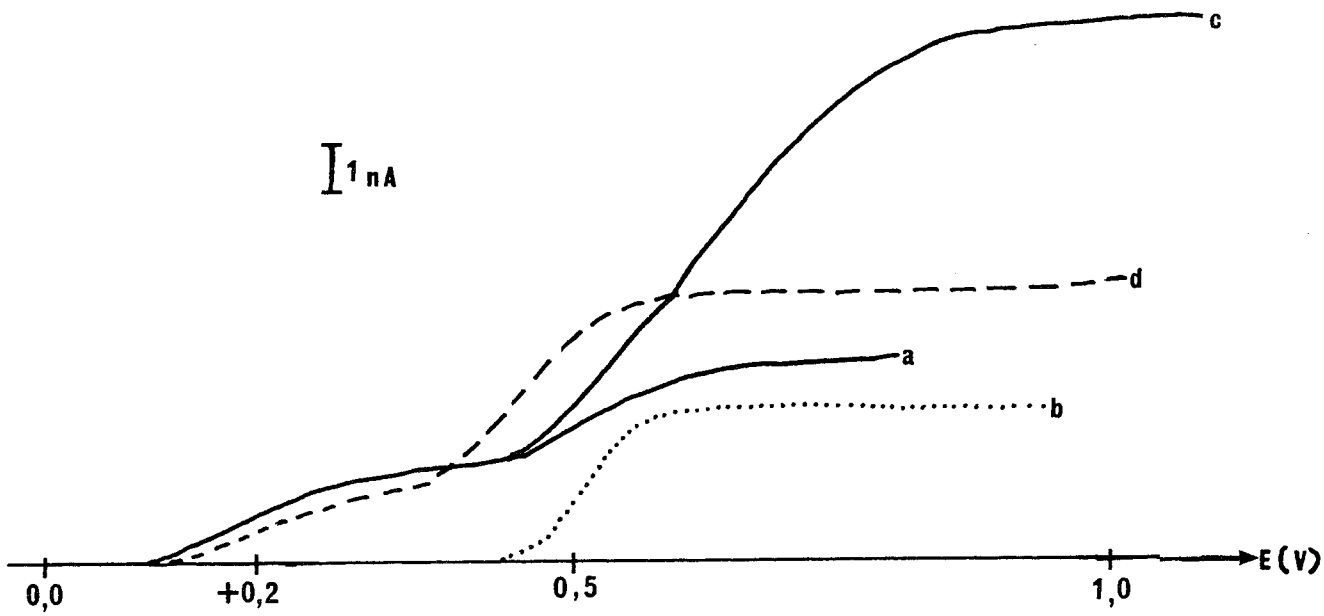


Fig.75 : Exaltation de la vague d'oxydation des ions iodure dans CH_2Cl_2
(a) Bu_4NI $5,5.10^{-4}$ M, (b) Fc5.10-4 M, (c) Bu_4NI $5,5.10^{-4}$ M + Fc 5.10^{-4} M sans électrolyte, (d) avec Bu_4NClO_4 10^{-2} M

i(nA)	Sans électrolyte: expérimental	Sans électrolyte: si additivité des courants limites	Exaltation expérimentale	Exaltation théorique
Fc (5.10^{-4} M) (E* = +0,80 V)	2, 5	—	—	—
Bu_4NI 5, 4.10^{-4} M (E* = +1, 00 V)	4, 1	—	—	—
Fc (5.10^{-4} M) + Bu_4NI 5, 4.10^{-4} M (E* = +1,00 V)	9, 6	6, 6	3, 0 (1, 2.i_{Fc})	i_{Fc} = 2, 5

Tableau 26 : Exaltation du signal des iodures en présence de ferrocène

3- IV- B- 2- Cas des bromures

La manipulation est faite en partant de concentrations voisines en ferrocène et en Bu_4NBr (Fig.76). Les bromures s'oxydent à un potentiel plus oxydant que les iodures. On voit ainsi l'effet de la position de la vague d'oxydation du ferrocène par rapport à celle de l'halogénure.

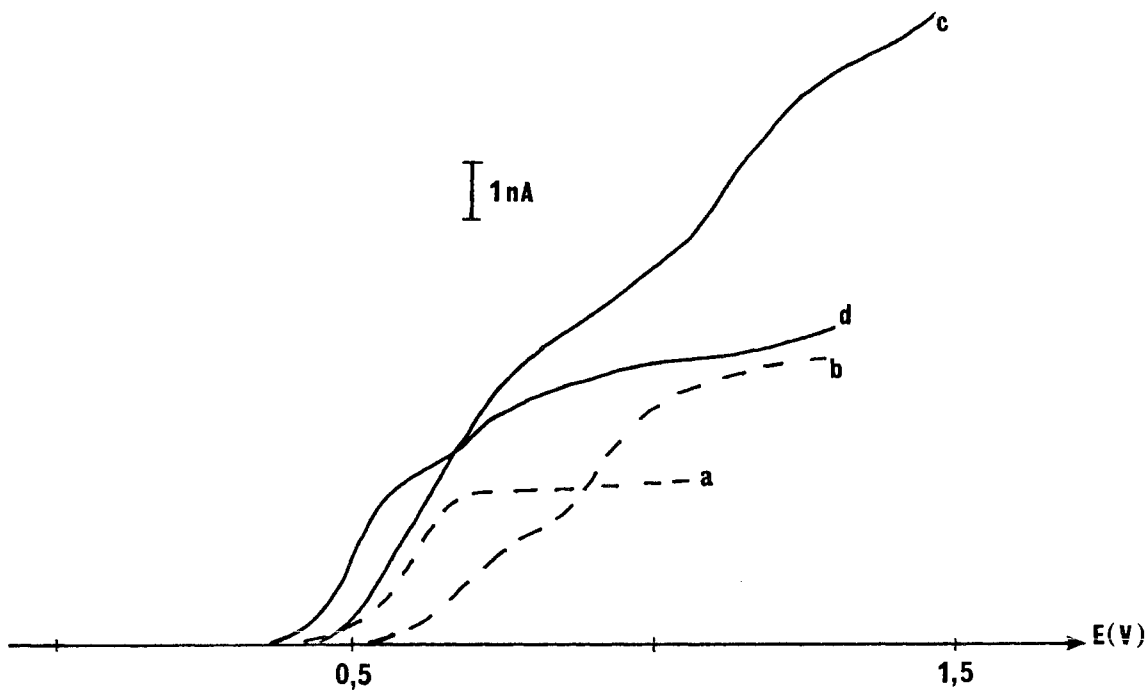


Fig.76 : Exaltation de la vague d'oxydation des ions bromure dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, UME Pt, Réf. ECS pont éthanol, 50 $mV.s^{-1}$,
(a) Bu_4NBr $4,9.10^{-4}$ M seul, (b) Fc $5,0.10^{-4}$ M seul,
(c) Bu_4NBr $4,9.10^{-4}$ M + Fc $5,0.10^{-4}$ M sans électrolyte, (d) avec Bu_4NClO_4 10^{-2} M

Un balayage à 50 $mV.s^{-1}$ est préférable afin d'avoir le minimum d'adsorption à l'électrode.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 20. Ils sont voisins de ceux obtenus dans le cas des iodures: l'exaltation du signal anodique correspondant à la transition $Br^- \rightarrow Br_2$ est pratiquement égale à la valeur du courant limite relatif au ferrocène.

En présence d'électrolyte support (Bu_4NClO_4 10^{-2} M) l'effet de migration cesse et le courant global mesuré de 4,9 nA correspond pratiquement à $i_{Fc} + \frac{i_{Br^-}}{2}$. On retrouve alors l'additivité des courants comme dans le cas des iodures.

i(nA)	Sans électrolyte: expérimental	Sans électrolyte: si additivité des courants limites	Exaltation expérimentale	Exaltation théorique
Fc ($5{,}0.10^{-4}$ M) (E* = 0,80 V/ECS)	2, 5	—	—	—
Bu_4NBr $4{,}9.10^{-4}$ M (E* = 1,25 V/ECS)	4, 7	—	—	—
Fc (5.10^{-4} M) + Bu_4NI $5{,}4.10^{-4}$ M (E* = 1,25 V/ECS)	10, 5	7, 2	3, 3 ($1, 2.i_{Fc}$)	$i_{Fc} = 2, 5$

Tableau 27 : Exaltation du signal des bromures en présence de ferrocène

3- IV- B- 3- Conclusion

L'exaltation des signaux relatifs aux espèces ioniques liée à la présence d'espèces moléculaire dans les solvants dissociants est également constatée dans les solvants de basse permittivité comme le dichlorométhane. Tout se passe dans ce milieu, au niveau des effets de migration comme si les paires d'ions présentes majoritairement en solution étaient complètement dissociées. Des études d'exaltation sont actuellement menées au laboratoire lorsque la concentration en espèce moléculaire est très nettement supérieure à celle des espèces ionisées électroactives.

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4 : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET REACTION DE PARTAGE DANS LE DICHLOROMETHANE

4- I- TRAVAUX RELATIFS A L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE PAR PAIRES D'IONS ET PAR COMPLEXATION DANS CH_2Cl_2

4- I- A- INTRODUCTION

On a déjà souligné l'intérêt du dichlorométhane pour le dosage en milieu biphasique d'espèces peu réactives dans l'eau ou pour le titrage de médicaments par le laurylsulfate (LS^-) ou le dodécylsuccinate ($DOSS^-$) pour les cations ou le cétylpyridinium (CP^+) pour les anions. Nous présentons plus loin les études thermodynamiques relatives aux équilibres de partage essentiellement développés par le groupe de Schill, Brandstrom et de Gustavii en Suède.

Nous examinons ici les récents travaux entrepris sur des molécules électroactives ou complexantes vis-à-vis d'espèces métalliques telles que l'argent, le cuivre, le mercure et qui pourraient être observées par ultramicroélectrochimie, en utilisant des UME adaptées.

Les travaux les plus nombreux sur l'extraction par paires d'ions dans le dichlorométhane sont ceux de l'équipe de Schill entre les années 60 et 70 [**121-129**].

La plupart des extractions liquide-liquide sont encore effectuées dans le benzène pour l'extraction du Hg, Zr, Nb, Th, Eu, Pu [**130,132**] et surtout dans le chloroforme [**133-136**]. En 1981, une étude américaine [**137**] est publiée sur les risques du chloroforme, elle montre que le niveau maximal d'exposition au dichlorométhane est 10 fois plus élevé que celui du chloroforme. Ces deux solvants étant similaires par leurs propriétés physiques et chimiques, le dichlorométhane peut être utilisé en remplacement du chloroforme en particulier dans l'extraction des lipides [**138**]. Une étude polarographique des complexes de mercure (II) dans le dichlorométhane a été effectuée par Bond [**139**], A.L. Koskinen [**140, 141**] a étudié le partage entre l'eau et le dichlorométhane de la dithizone et de ses complexes avec le zinc et le cadmium par spectrophotométrie UV-visible. Le dichlorométhane est également utilisé pour l'extraction des picrates de lanthanide (La^{3+}-Gd^{3+}) [**142**], de sodium [**143**] par des éthers couronnes, et en pharmacologie pour l'extraction du 5-Fluorouracil (anti-cancéreux) avant détermination de faible concentration par HPLC [**144**].

Les méthodes d'analyse les plus couramment utilisées lors des extractions sont des méthodes optiques, telles que la spectrophotométrie UV-Visible, infrarouge, des techniques de spectrométrie atomique, telles que la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), méthode très sélective puisqu'elle utilise pour chaque élément une lampe particulière, la spectrométrie d'émission atomique telle la torche à plasma [**166**].

La voltampérométrie classique (électrode tournante, polarographie...) est beaucoup moins utilisée lors des réactions d'extraction liquide-liquide du fait de ses limitations. Pourtant, les chapitres précédants ont montré qu'il est possible de faire de la voltampérométrie dans le dichlorométhane sans ou avec une faible quantité d'électrolyte support, et cela, même lorsque le solvant est saturé en eau ou en tampon phosphate.

Le fait que l'on puisse suivre par électrochimie la phase aqueuse et la phase organique, en particulier le dichlorométhane, sans électrolyte support, permet d'étudier les réactions de partage soit en suivant l'évolution des voltampérogrammes de l'extractant s'il est électroactif, soit en suivant directement l'espèce extraite si c'est elle qui est électroactive.

Ces voltampérogrammes renseignent sur la concentration, le processus électrochimique et la nature de l'espèce extraite à partir de la connaissance du courant limite de diffusion, du potentiel de demi vague et des effets de migration.

Une étude spectrophotométrique est réalisée parallèlement de façon à comparer les résultats obtenus par une UME et confirmer la validité de l'analyse.

4- I- B- ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES DE PARTAGE

4- I- B- 1- Introduction

De nombreux travaux relevant de la chimie analytique générale ont été entrepris par Brändström [**61**] et Gustavii [**74-76**] pour quantifier les phénomènes de partage en utilisant les constantes thermodynamiques en milieu biphasique. La présentation des résultats sous forme de diagrammes de répartition des espèces en fonction de la concentration de l'une d'entre elles en phase aqueuse, a permis de faciliter l'analyse des phénomènes qui peuvent se révéler parfois trop complexes du fait de réactions secondaires, comme la dissociation ionique des paires d'ions ou la dimérisation d'espèces en phase organique.

L'approche analytique de Gustavii est essentiellement basée sur des déterminations spectrophotométriques UV-visible engageant souvent les picrates comme indicateur coloré. Nous rappelons brièvement les principaux résultats.

4- I- B- 2- Principaux résultats fondamentaux de Gustavii

L'extraction d'un cation B^+ par l'ion Picrate, symbolisé par Pic^-, peut être caractérisée par les équilibres:

$$B^+_{aq} + Pic^-_{aq} \rightleftharpoons B^+Pic^-_{org} \rightleftharpoons B^+_{org} + Pic^-_{org} \qquad \text{(éq.63)}$$

où $B^+P^-_{org}$, B^+_{org} et P^-_{org} représentent les espèces en phase organique.

Le premier équilibre est caractérisé par la constante d'extraction E:

$$E = \frac{\left[B^+Pic^-\right]_{org}}{\left[B^+\right]_{aq}.\left[Pic^-\right]_{aq}}$$

le second par la constante de dissociation ionique de la paire d'ions k_d:

$$k_d = \frac{\left[B^+\right]_{org}.\left[Pic^-\right]_{org}}{\left[B^+Pic^-\right]_{org}}$$

Gustavii et Schill [**74**] définissent également une constante conditionnelle d'extraction E_x:

$$E_x = \frac{\left[B^+\right]_{org} + \left[B^+Pic^-\right]_{org}}{\left[B^+\right]_{aq}.\left[Pic^-\right]_{aq}} \qquad \text{(éq.64)}$$

où : $\left(\left[B^+\right]_{org} + \left[B^+Pic^-\right]_{org}\right)$ correspond à la concentration totale en B^+ dans la phase organique, quelle que soit sa forme.

* Dans le cas où les réactions secondaires dans la phase organique sont négligeables, la valeur de E_x est égale à E et est donc indépendante des concentrations.

Le partage $P_{B^+} = \frac{\left[B^+Pic^-\right]_{org}}{\left[B^+\right]_{aq}}$ varie linéairement avec la concentration en picrate:

$$\Rightarrow \quad \text{Log } P_{B^+} = \text{Log } E + \text{Log}[Pic^-]_{aq}$$

* Si l'on considère uniquement la dissociation partielle de la paire d'ions B^+Pic^- dans la phase organique, les grandeurs E_x, E et k_d obéissent à la relation:

$$E_x = E + \frac{(E \cdot k_d)^{1/2}}{\left[Pic^-\right]_{aq}}$$

La courbe $E_x = f\left(\left[Pic^-\right]_{aq}^{-1}\right)$ est une droite. L'ordonnée à l'origine est égale à E et la pente permet d'évaluer k_d.
La dissociation des paires d'ions doit favoriser l'extraction de B^+.

* Dans un certains nombres de cas, les espèces présentes dans la phase organique sont sous forme de dimères, en particulier dans le cas où B^+ est un donneur de liaison hydrogène et si sa concentration est élevée. Ces phénomènes sont effectivement fréquents dans le cas de l'extraction des bases protonées, comme les amines. La dissociation est alors négligeable. La formation de dimères dans la phase organique favorise également l'extraction du cation B^+.

A l'équilibre (éq.63), caractérisé par la constante E, s'associe la réaction:
$2\ B^+Pic^-_{org} \rightleftharpoons B_2Pic_{2\ org}$ caractérisée par la constante de dimérisation k_2:

$$k_2 = \frac{\left[B_2Pic_2\right]_{org}}{\left[BPic\right]^2_{org}}$$

La grandeur $E_x = \dfrac{\left[B^+Pic^-\right]_{org} + \left[B_2Pic_2\right]_{org}}{\left[B^+\right]_{aq} . \left[Pic^-\right]_{aq}}$ est alors fonction de E, k_2 et de la concentration en picrate en phase aqueuse selon la réaction:

$$E_x = E + 2k_2 . E^2 . C^2_{Pic^-}$$

La courbe $E_x = f(C^2_{Pic^-})$est une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à E et dont la pente permet d'évaluer k_2.

L'originalité des travaux de Gustavii réside dans les corrélations qu'il a pu établir entre les valeurs de E, pK_d, k_2 et la structure des espèces extraites: longueur et ramification de la chaîne carbonée, taille de l'ion, hydrophobie, polarité et influence du solvant.

Nous n'examinerons pas en détail cet aspect dans notre étude, notre objectif essentiel étant de voir s'il y a une bonne concordance entre les résultats obtenus par spectrophotométrie et par ultramicroélectrochimie lorsque l'on envisage le partage d'une espèce qui peut être déterminée par l'une et l'autre méthode.

4- II-EXTRACTION PAR PAIRE D'IONS : ANALYSE PAR LES UME

4- II- A- REACTION DE PARTAGE DES IODURES

4- II- A- 1- Manipulation

Le partage des iodures entre différentes phases aqueuses et le dichlorométhane a été étudié par voltampérométrie avec une UME de platine et par spectrophotométrie UV-visible (Tableau 28).

Un étalonnage spectrophotométrique de Bu_4NI et de Hex_4NI est réalisé dans le dichlorométhane saturé en eau ou en tampon phosphate (pH = 7,5). Le maximum d'absorption, λ_{max}, apparaît à 244,5 nm quel que soit le contre ion associé à l'espèce iodure. Les coefficients d'absorption moléculaire ε sont relativement proches (14020 pour le Bu_4NI et 14625 pour l'Hex_4NI).

Les phases organique et aqueuse sont fortement agitées sur un banc d'agitation pendant 20 mn, temps estimé suffisant par Gustavii pour atteindre l'équilibre des systèmes étudiés. Les deux phases sont ensuite séparées à l'aide d'une ampoule à décanter puis la phase organique est filtrée sur un coton hydrophile, permettant d'éliminer les microgouttes d'eau qui peuvent perturber les mesures électrochimiques. Cette filtration peut certainement être évitée en laissant décanter la phase organique plusieurs heures. Pour des questions de temps, la filtration est choisie. Les résultats sont regroupés dans le tableau 28. On peut remarquer une bonne correspondance entre les résultats spectrophotométriques et électrochimiques.

Le chlorure de potassium ajouté en phase aqueuse pour fixer une force ionique à 0,1 a surtout de l'influence sur l'extraction lorsque la phase aqueuse n'est pas tamponnée.

De façon à être homogène avec les conditions expérimentales de Gustavii, les extractions seront réalisées à pH = 7,5, (KH_2PO_4 = $5{,}0.10^{-2}$ M + NaOH = $4{,}1.10^{-2}$ M). La force ionique étant déjà élevée, on n'ajoutera pas de chlorure de potassium.

4- II- A- 2- Calcul des constantes d'extraction et de dissociation

Des solutions de Bu_4NI dans le dichlorométhane sont mises en équilibre avec les phases aqueuses (pH = 7, 5). Les concentrations en iodure varie de 5.10^{-5} à 2.10^{-3} M. Les teneurs dans les deux phases sont déterminées par spectrophotométrie ainsi que par ultramicroélectrochimie en phase organique, et permettent d'évaluer la constante d'extraction conditionnelle.

Phase aqueuse	$[Bu4NI]^0_{org}$	$[Bu4NI]^0$ après extraction		log E_x		% d'extraction ds la phase org.	
Méthode		**UME**	**Spectro.**	**UME**	**Spectro.**	**UME**	**Spectro.**
H_2O	2, 16.10^{-4} M	10^{-4} M	9, 8.10^{-5} M	3, 9	3, 9	48	46
H_2O + KCl tel que I=0, 1	1, 97 .10^{-4} M	5, 6.10^{-5} M	5, 4.10^{-5} M	3, 4	3, 4	28	28
tamp. 7, 5 + KCl tel que I=0, 1	2, 04.10^{-4} M 2, 07.10^{-4} M 1, 94.10^{-4} M	9, 8.10^{-5} M 9, 3.10^{-5} M 9, 3.10^{-5} M	8, 3.10^{-5} M 7, 9.10^{-5} M 7, 8.10^{-5} M	3, 9 3, 8 3, 9	3, 8 3, 7 3, 8	48 45 48	41 38 40
tamp. 7, 5	2.10^{-4} M 2, 1.10^{-4} M	8, 5.10^{-5} M 8, 5.10^{-5} M	8, 1.10^{-5} M 8, 1.10^{-5} M	3, 8 3, 7	3, 8 3, 7	42 40	40 38

Tableau 28. : Réactions de partage de Bu_4NI. Comparaison entre différentes phases aqueuses

Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 29. Pour des faibles concentrations initiales en $[Bu_4NI]_{org}$, la mesure électrochimique en phase organique est peu précise car on est proche de la limite de détection ($1{,}5.10^{-5}$ M). Pour les concentrations initiales supérieures à 5.10^{-4} M, les mesures spectrophotométriques nécessitent une dilution afin de rester dans le domaine de concentration où la loi de Beer-Lambert est valable.

Il est important de souligner que le voltampérogramme des iodures en milieu biphasique est typique de celui d'une solution de Bu_4NI dépourvu d'électrolyte malgré la forte concentration des ions présents dans la phase aqueuse.

$(Bu_4NI)^0_{org}$ (M)	$(Bu_4NI)_{org}$ après extraction (M)		E_x	
	UME	**Spectro.**	**UME**	**Spectro.**
$5{,}0.10^{-5}$	$1{,}6.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-5}$	13840	14700
$1{,}0.10^{-4}$	$3{,}4.10^{-5}$	$3{,}2.10^{-5}$	7805	6920
$2{,}1.10^{-4}$	$8{,}3.10^{-5}$	$7{,}8.10^{-4}$	5145	4480
$5{,}0.10^{-4}$	$2{,}6.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$	4515	4000
$1{,}01.10^{-3}$	$6{,}0.10^{-4}$	$6{,}3.10^{-4}$	3750	4600
$2{,}02.10^{-3}$	$1{,}3.10^{-3}$	$1{,}4.10^{-3}$	2895	4400

Tableau 29 : partage des iodures en milieu biphasique CH_2Cl_2-H_2O pH 7,5. Détection ultramicroélectrochimique et spectrophotométrique

Les courbes expérimentales $E_x = f([I^-]_{aq}^{-1})$ déterminées par UME et par spectrophotométrie sont des droites (Fig.77). La dispersion des points est plus importante avec la seconde méthode. Les valeurs de E et de pK_d, déduites de ces droites, sont rassemblées dans le tableau 30 et comparées avec celles obtenues par Gustavii.

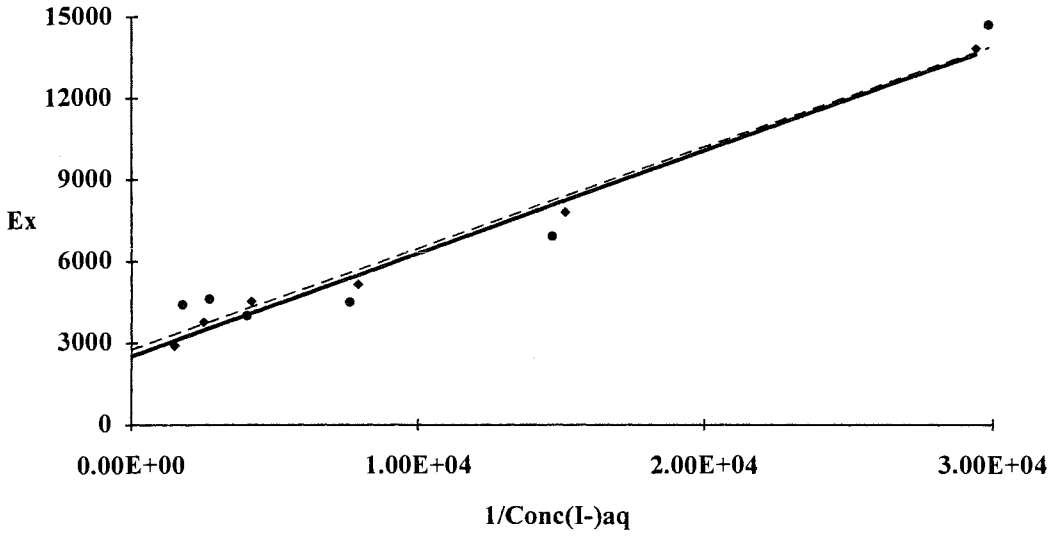


Fig.77 : Détermination graphique de la constante d'extraction E et de la constante de dissociation de Bu_4NI avec une UME de Pt (-♦-) et par spectrophotométrie (-•-).

Bu_4NI	Spectro *	UME *	Gustavii [74]
E	2754	2518	2188
log E	3, 4	3, 4	3, 34
pk_d	4, 3	4, 2	4, 12

Tableau 30 : Comparaison des constantes d'extraction et de dissociation obtenue dans ce travail avec celles de Gustavii.

On constate en premier lieu une bonne corrélation entre nos mesures spectrophotométriques et ultramicroélectrochimiques de Log E. Les faibles différences avec les données de Gustavii n'ont pas pu être expliquées. En second lieu, la valeur de pK_d déterminée par UME est en accord avec les valeurs déterminées par Gustavii (Bu_4NI pK_d = 4,12). Il est donc possible de déterminer par ultramicroélectrochimie les pK_d de paires d'ions électroactives dans CH_2Cl_2 à partir des équilibres de partage, puisque la réponse électrochimique comme spectrophotométrique, est proportionnelle à la concentration totale (ions libres + paires d'ions).

On doit aussi indiquer que, comme prévu, les réactions de dimérisation de Bu_4NI dans la phase organique ne se produisent pas car les solutions sont très diluées. Plus la longueur de la chaîne carbonée est grande et plus les réactions secondaires sont fréquentes.

Les UME peuvent donc devenir un nouveau moyen d'analyse des réactions d'extraction liquide/liquide dans la phase organique et sans ajout d'électrolyte support, qui peut être source d'impureté et qui peut perturber l'équilibre étudié.

4- II- A- 3- Effet de masse sur le partage de Bu_4NI

Nous envisageons ici, l'extraction de Bu_4NI en fonction de la quantité de Bu_4N^+ dans la phase aqueuse. Le contre ion associé à Bu_4N^+ doit avoir un caractère hydrophile pour éviter son extraction.

Une solution organique de $2,1.10^{-4}$ M Bu_4NI est mise en équilibre avec différentes solutions aqueuses de Bu_4NHSO_4 ($0 < C < 10^{-2}$ M) pendant 20 mn en agitant fortement.

L'analyse des courbes i = f(E) (Fig.78) montre que les courants limites liés à la présence d'iodure dans la phase organique augmentent avec la concentration de Bu_4NHSO_4 dans la phase aqueuse, conformément à la loi de déplacement des équilibres de partage par effet de masse.

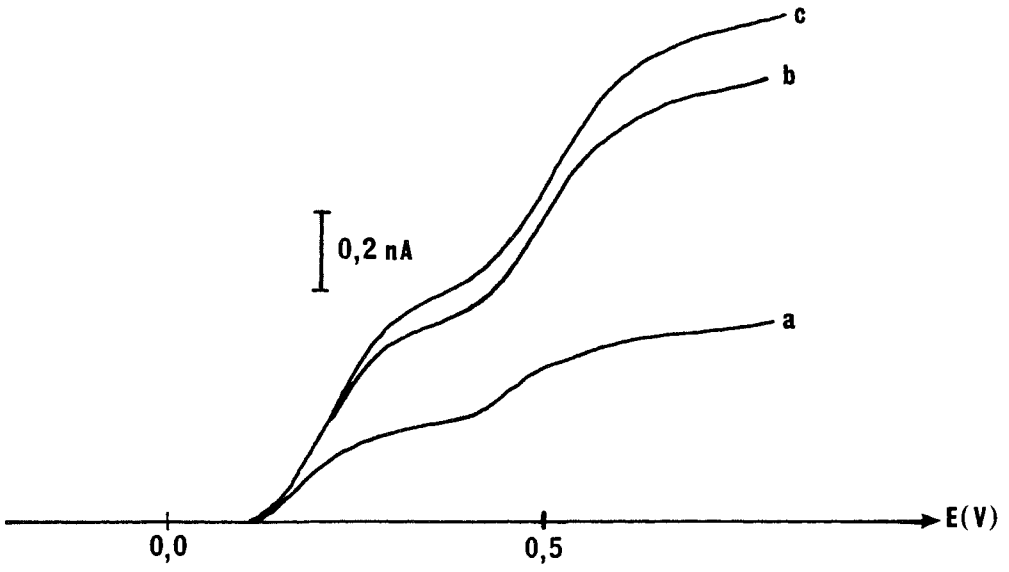


Fig.78 : Effet de masse sur le partage de Bu_4NI $2,1.10^{-4}$ M
Bu_4NHSO_4 (a) 0 M, (b) 10^{-3} M, (c) 10^{-2} M
Courbes en phase organique, UME de Pt, Réf., ECS pont éthanol, $10mV.s^{-1}$

Le fait que le rapport B/A entre les courants limites vague totale/1ère vague soit égal à 2,3 indique que seule les espèces iodure sont extraites. Si Bu_4NHSO_4 passait en phase organique, il jouerait le rôle d'électrolyte et le rapport B/A serait alors de 1,5.

4- II- A- 4- Influence de la nature des ions présents dans la phase aqueuse sur l'extraction des iodures par l'ion Bu_4N^+

On vient de voir que les ions HSO_4^- hydrophiles ne sont pas extraits par Bu_4N^+. Il en est de même pour les ions Cl^- (Fig.79 b). On constate en effet que l'ion I^-, introduit en phase aqueuse sous forme de KI (2,3.10-4 M) en présence de Bu_4NCl 10^{-2} M, s'extrait de la même manière qu'avec Bu_4NHSO_4 et que le rapport B/A est égal à 2,3 (B étant le courant limite de la vague globale et A celui de la première vague, Cf § 3- II- A- 2). Il n'y a donc pas extraction de Bu_4NCl. On a pu vérifier au préalable que KI seul n'est pas extractible (Fig.79 a). La paire d'ions Bu_4NCl dans CH_2Cl_2 est oxydable à +1,10 V/ECS. Ce signal n'apparaît pas lorsque Bu_4NCl 10^{-2} M est mis seul en présence du mélange H_2O-CH_2Cl_2.

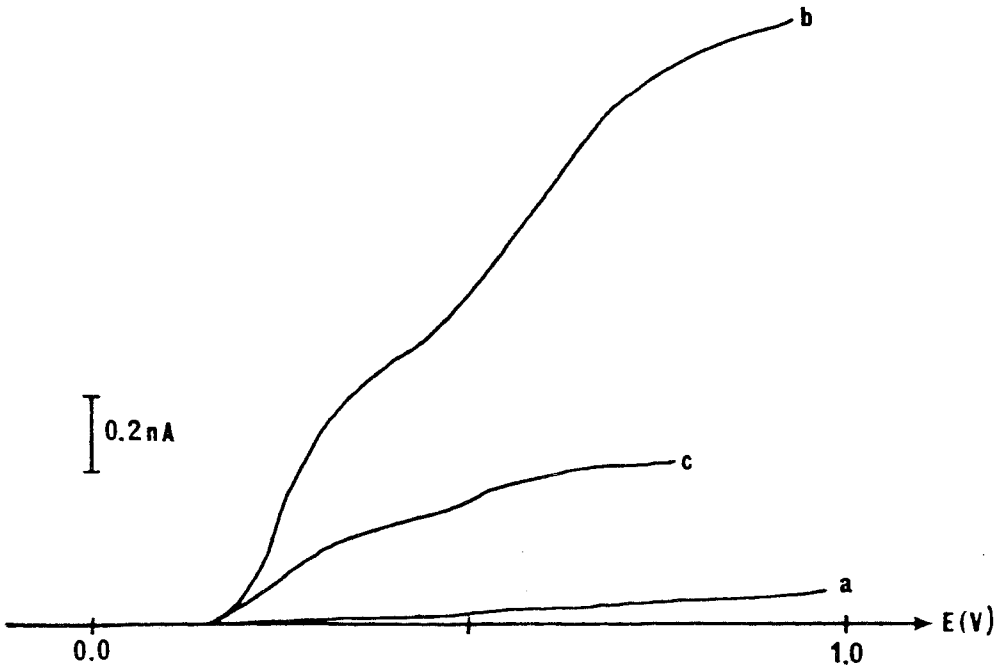


Fig.79 : Effet de la présence ou de l'absence de sel dans la phase aqueuse (tamp. phos. 7,5) sur l'extraction de I^-.(KI 2,3.10^{-4} M)
Courbes tracées en phase organique, UME Pt, Réf. ECS pont éthanol, 10 $mV.s^{-1}$
(a) sans sel, (b) Bu_4NCl (10^{-2} M), (c) Bu_4NClO_4 (10^{-2} M)

Dans le cas où les ions perchlorate sont présents dans la phase aqueuse, ils entrent en compétition avec l'iodure au niveau de l'extraction. On a l'équilibre suivant:

$$ClO_4^-{}_{aq} + Bu_4N^+I^-{}_{org} \rightleftharpoons Bu_4N^+ClO_4^-{}_{org} + I^-{}_{aq} \qquad (éq.65)$$

On observe deux phénomènes:

* la courbe i = f(E) est caractérisée par un rapport B/A égal à 1,33, ce qui indique la présence de $Bu_4N^+ClO_4^-$, dans la phase organique, qui joue le rôle d'électrolyte support.

* le courant anodique est sensiblement inférieur à celui observé dans le cas de l'extraction en absence d'ions ClO_4^-, par suite du partage de I^- moins favorable et de l'effet d'électrolyte. Un large excès d'ions ClO_4^- entraîne la disparition des espèces iodure dans la phase organique.

Les résultats spectrophotométriques et ultramicroélectrochimiques sont concordants (tableau 31).

$[Bu_4NI]_{org}$	UME	Spectro
$KI_{aq} + Bu_4NCl_{aq}$	2, 6.10^{-4} M	2, 7.10^{-4} M
$KI_{aq} + Bu_4NClO_{4\,aq}$	1, 3.10^{-4} M	1, 3.10^{-4} M

Tableau 31 : Influence du contre-ion associé à Bu_4N^+ sur l'extraction de I^-. Comparaison UME et spectrophotométrie

Rque : La concentration déterminée est plus élevée que la concentration initiale car les solvants, contrairement aux autres manipulations, n'étaient pas saturés. Après équilibre des deux phases, le volume de la phase organique diminue.

Ces réactions de compétition ont été largement étudiées par le groupe de Gustavii pour déterminer les constantes d'extraction d'espèces non détectables par spectrophotométrie. Par analogie, il sera possible d'évaluer les constantes d'extraction d'espèces non électroactives en analysant les réactions de compétition avec des espèces décelables par ultramicroélectrochimie.

4- II- A- 5- Suivi de l'extraction des iodures par voltampérométrie dans la phase aqueuse et dans la phase organique

L'extraction des ions iodure est effectuée avec différentes concentrations de Bu_4NCl, ce dernier ne passant pas en phase organique. La réaction est rapide, l'équilibre est atteint en 20 mn. Pour éviter les problèmes liés à l'évaporation du solvant, chaque

concentration en Bu_4NCl correspond à une manipulation distincte. L'analyse par une ultramicroélectrode est réalisée dans chaque phase (Fig.80). L'équilibre correspond toujours à:

$$KI_{aq} + Bu_4NCl_{aq} \rightleftharpoons Bu_4NI_{org} + KCl_{aq} \qquad \text{(éq.66)}$$

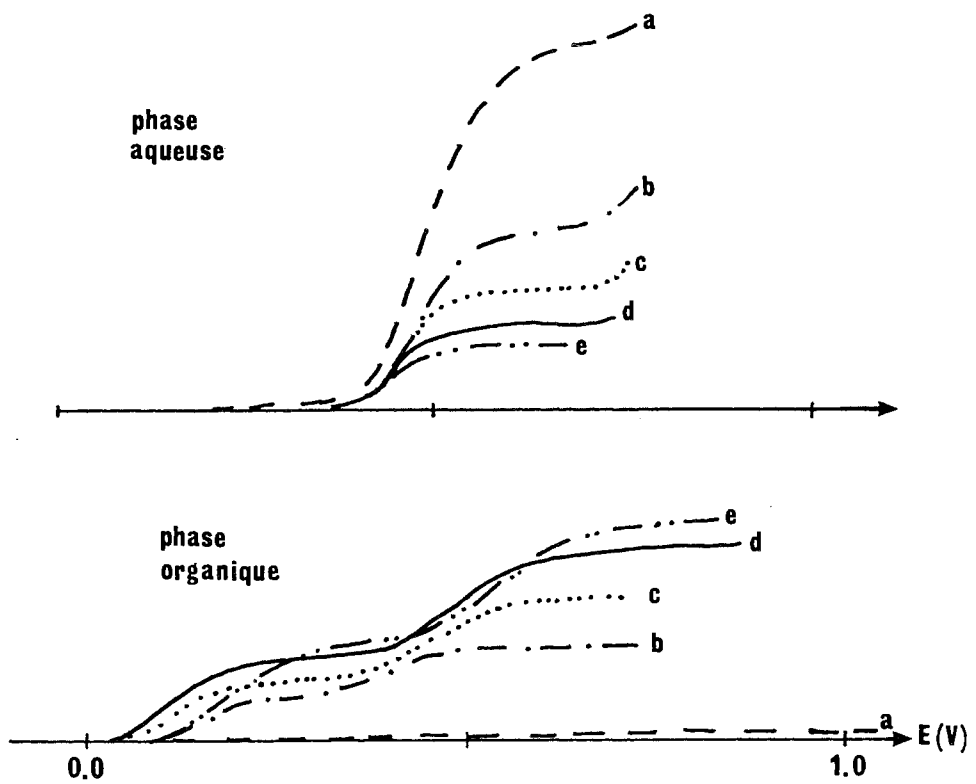


Fig.80 : Extraction des ions iodure avec différentes concentrations en Bu_4NCl : Analyse des phases aqueuse et organique à l'aide d'une UME de Pt, Réf. ECS, 10 $mV.s^{-1}$, $(KI)_0$ 10^{-3} M, avec Bu_4NCl (a) 0 M, (b) 4, 6.10^{-4} M, (c) 8, 3.10^{-4} M, (d) 1, 1.10^{-3} M, (e) 1, 6.10^{-3} M

La Fig.80 met en évidence l'augmentation de la concentration en I^- dans la phase organique et sa diminution dans la phase aqueuse. Bu_4NCl n'étant pas en excès, la réaction n'est pas quantitative et la diminution de la vague en milieu aqueux correspond non seulement à l'extraction de I^- mais également aux effets de migration liés à la présence d'électrolyte (KCl) dont la concentration n'est certainement pas suffisante pour faire correspondre ce courant limite à la courbe d'étalonnage obtenue en présence d'un excès d'électrolyte support. Par conséquent l'évaluation la plus directe dans ce cas est l'analyse de la phase organique puisqu'elle ne contient pas de sel.

Si la phase aqueuse utilisée était un tampon phosphate (forte concentration en ion), la diminution du courant anodique dans cette phase n'aurait pas été affectée par la présence supplémentaire de KCl.

4- II- A- 6- Extraction d'un mélange (I^- / I_2) par CH_2Cl_2 et Bu_4NCl

Il nous a paru intéressant de suivre par ultramicroélectrochimie, les phénomènes de partage de I^- en présence de I_2, sachant que l'espèce I_3^- est stable dans CH_2Cl_2 alors qu'il ne l'est pas dans l'eau ($pK(I_3^-) = 2,9$).

Lorsque l'on met en présence dans l'eau de l'iode et de l'iodure de potassium aux concentrations respectives $2,1.10^{-3}$ M et $1,3.10^{-3}$ M, le complexe I_3^- ne se forme pratiquement pas. Le voltampérogramme tracé à l'UME de Pt correspond pratiquement au système I_2/I^- (Fig.81).
C'est une solution jaune orangée qui absorbe à 352 nm et 287 nm.

* Cette solution, mise en équilibre avec un même volume de CH_2Cl_2 évolue rapidement: la phase aqueuse passe du jaune à l'incolore alors que la phase organique devient rose. Les courbes UME tracées dans les deux phases indiquent que l'iode est détecté par sa vague de réduction dans CH_2Cl_2 (Fig.81a) alors que le signal cathodique a disparu en phase aqueuse (Fig.81b). Le passage de I_2 d'une phase à l'autre est confirmé par spectrophotométrie (Fig.82).

* Si l'on introduit dans la phase aqueuse Bu_4NCl à la concentration $2,5.10^{-3}$ M, et que l'on agite cette solution avec la phase organique précédente, on constate que cette dernière se colore en jaune. Ceci indique la présence du complexe I_3^-, confirmé par spectrophotométrie (Fig.83). L'iodure extrait réagit instantanément avec l'iode contenu dans la phase organique. Compte tenu des concentrations initiales de I_2, I^- et Bu_4NCl dans la phase aqueuse, ce complexe triiodure se trouve sous la forme de $Bu_4N^+I_3^-$ en présence de $Bu_4N^+I^-$.

Le voltampérogramme à l'UME de Pt dans l'eau indique une diminution de signal anodique de I^- (Fig.81c). Le signal cathodique obtenu dans CH_2Cl_2 correspond à la réduction de I_3^-. En oxydation apparaissent deux vagues successives (Fig.81b): la première correspondant à l'oxydation des iodures et la seconde correspondant non seulement à l'oxydation des I_3^- provenant de la première étape, mais également à l'oxydation des espèces I_3^- en solution.

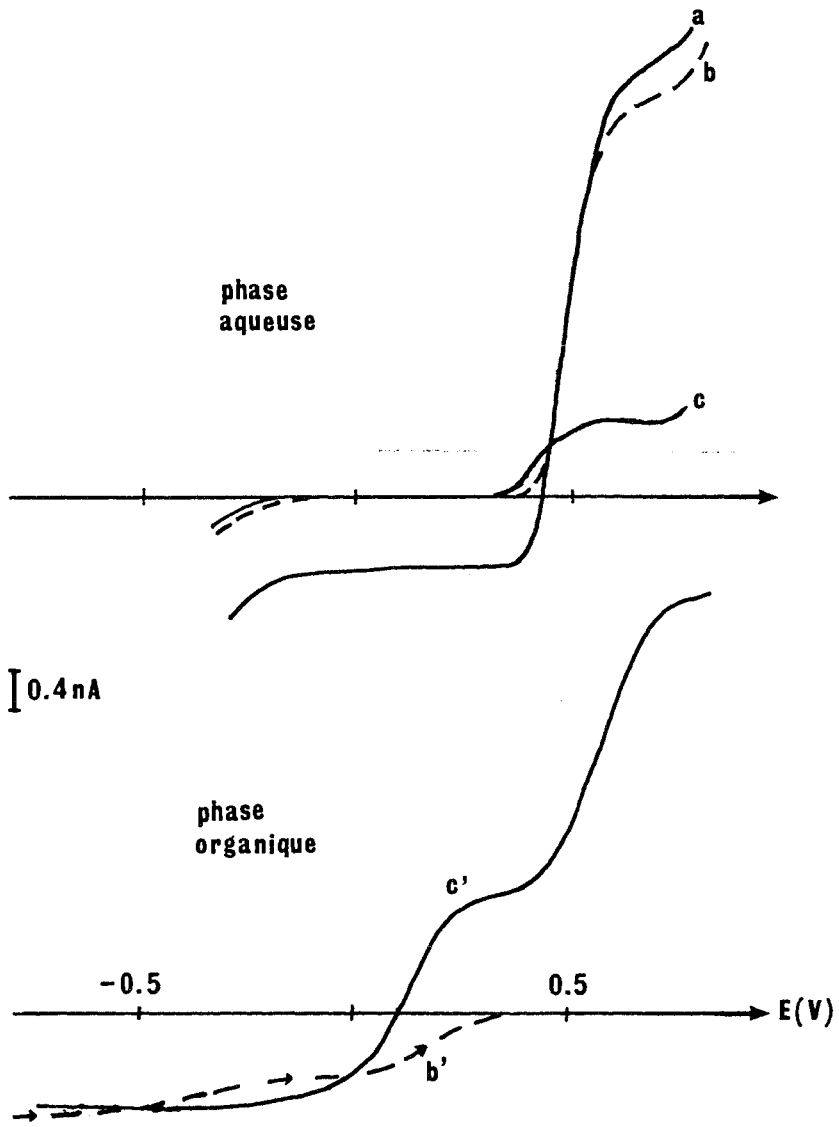


Fig.81 : Extraction d'un mélange (I^- / I_2) par CH_2Cl_2 puis par Bu_4NCl :
Analyse des phases aqueuse et organique à l'aide d'une UME de Pt,
Réf. ECS, 10 $mV.s^{-1}$, (a) KI $2{,}15.10^{-3}$ M + I_2 < $1{,}3.10^{-3}$ M avant extraction,
(b) (b')après extraction avec CH_2Cl_2, (c) (c')après extraction avec Bu_4NCl $2{,}5.10^{-3}$ M

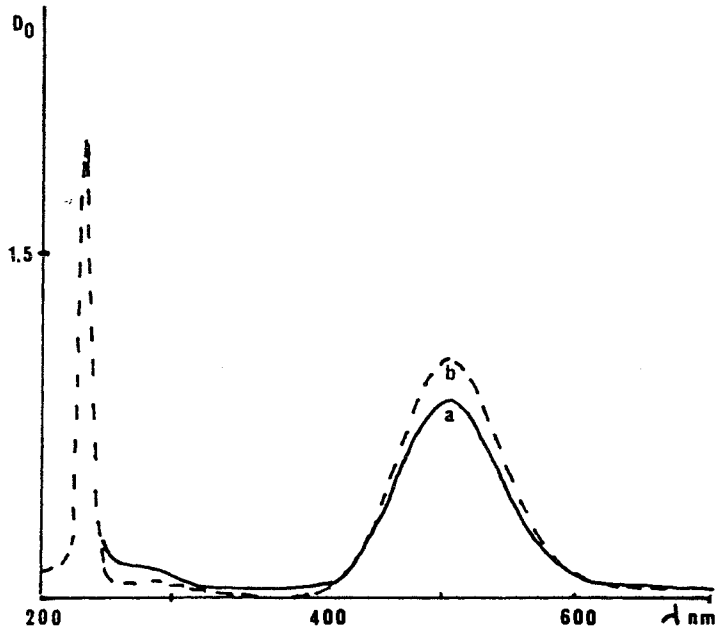


Fig.82 : (a) Spectre UV-Vis de la phase organique après équilibre entre CH_2Cl_2 et $(I^-/I_2)_{aq}$, (b) solution témoin de I_2 dans CH_2Cl_2.

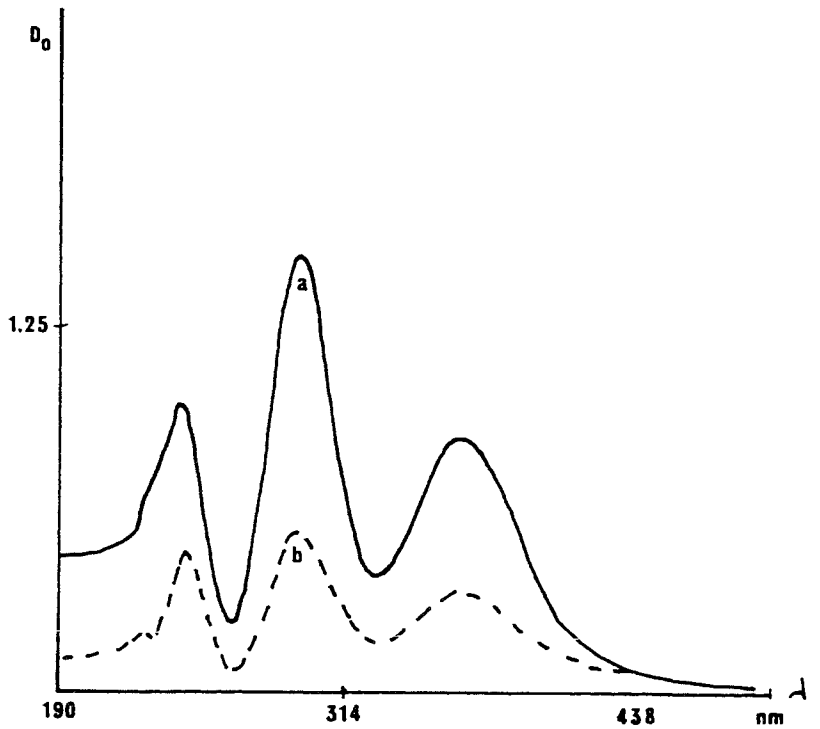


Fig.83 : Extraction d'un mélange (I^- / I_2) par CH_2Cl_2 puis par Bu_4NCl :
(a) Spectre UV-Vis. de la phase organique ,
(b) solution témoin de (I_2 + I^- en excès) dans CH_2Cl_2.

4- II- A- 7- Utilisation des effets d'exaltation en extraction

On a vu dans le chapitre précédant (§ 3- IV-) qu'il est possible d'exalter (ou d'inhiber) dans un solvant donné sans électrolyte support, la réponse électrochimique d'une espèce chargée par l'ajout d'une molécule qui subit une transformation électrochimique au préalable.

Il arrive très souvent en extraction que l'espèce à extraire soit telle que sa concentration soit très faible et proche de la limite de détection de l'UME utilisée.
Elle peut être accompagnée dans la phase aqueuse par une espèce moléculaire électroactive et extractible qui peut éventuellement influencer sur le signal de l'espèce ionique. L'ajout délibéré d'une espèce moléculaire dans l'une des deux phases peut être utilisé en principe pour "révéler" une espèce électroactive en faible concentration dans la phase aqueuse.

Le système envisagé est le mélange (Fc + I^-) déjà étudié en milieu mono-phasique (§ 3- IV- B- 1- , p.88). Une solution aqueuse d'iodure 10^{-4} M (pH = 7,5) est mise en équilibre avec une solution de ferrocène $1{,}2.10^{-3}$ M dans un même volume de dichlorométhane. Après agitation, les phases sont séparées puis analysées (Fig.84).

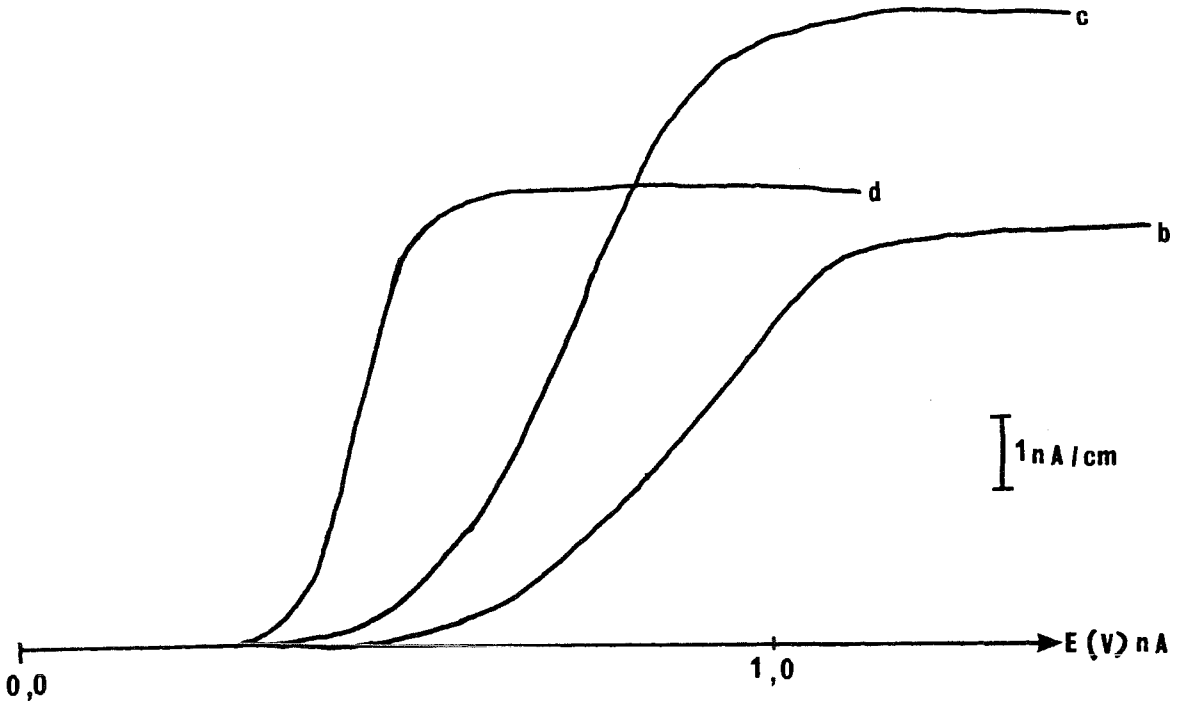


Fig.84 : Utilisation de l'exaltation en extraction : (Bu_4NI 10^{-4} M dans la phase aqueuse tamponnée et Fc $1{,}2.10^{-3}$ M dans CH_2Cl_2); analyse de la phase organique avec une UME de Pt, Réf. ECS pont éthanol, 10 $mV.s^{-1}$, (a) Fc $1{,}2.10^{-3}$ M, (b) après extraction sans électrolyte, (c) après extraction avec Bu_4NClO_4 10^{-2} M

Si l'on se reporte aux extractions réalisées en absence de ferrocène, l'iodure extrait correspond à une concentration égale à $6{,}6.10^{-5}$ M. Les courants limites en absence d'électrolyte seraient de 0,18 nA pour la première vague et 0,45 nA pour la vague totale. Le ferrocène ayant un courant limite de 5,20 nA, s'il y avait une simple addition, le courant global correspondant au mélange (Fc + I^-) devrait être égal à 5,65 nA. Expérimentalement, on constate qu'il n'apparaît qu'une seule vague, même avec une forte sensibilité. Le signal de l'iodure est donc "noyé" dans celui du ferrocène. Le courant mesuré (8,20 nA) est sensiblement plus grand que celui calculé en supposant qu'il y a additivité des courants.

On a donc une exaltation du signal anodique d'environ 50% (soit $\approx 0.5\ i_{Fc}$). L'ajout d'électrolyte rabaisse le courant limite à une valeur proche de celle du ferrocène seul.

Les différents courants limites sont rassemblés dans le tableau 32.

	Courants limites
Bu_4NI 6, 6.10^{-5} M (E = +1, 3 V)	0, 45 nA (vague totale)
Fc 1, 3.10^{-3} M (E = +0, 8 V)	5, 20 nA
Bu_4NI 6, 6.10^{-5} M + Fc 1, 3.10^{-3} M si additivité (sans électrolyte)	5, 65 nA
Bu_4NI 6, 6.10^{-5} M + Fc 1, 3.10^{-3} M expérimental (sans électrolyte)	8, 20 nA
Bu_4NI 6, 6.10^{-5} M + Fc 1, 3.10^{-3} M si additivité (avec électrolyte)	5, 20 nA

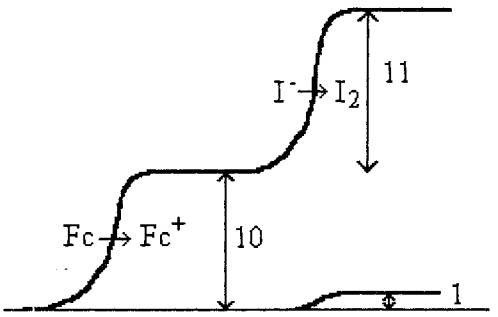
Tableau 32 : Courants limites de différentes solutions dans le dichlorométhane

Cette exaltation apparente du signal du ferrocène est plus faible que celle obtenue en milieu monophasique. On peut remarquer cependant que les conditions sont sensiblement différentes: le ferrocène et l'iodure sont à des concentrations voisines en milieu monophasique alors que l'espèce Bu_4NI, dans le cas étudié ici, est peu concentrée et faible par rapport au ferrocène.

Compte tenu de la faible concentration de Bu_4NI dans CH_2Cl_2, il n'est pas exclu qu'un effet d'électrolyte partiel ait lieu (dû à des impuretés ioniques en solution) et limite en partie les phénomènes d'exaltation. Des tests sont actuellement en cours pour confirmer cette hypothèse en utilisant le même rapport $(Fc)_0/(Bu_4NI)_0$ mais avec des solutions plus concentrées.

Remarque: Dans le cas où la position des courbes relatives à la molécule et à l'espèce ionique sont très proches, on peut invoquer deux mécanismes pour expliquer la croissance des courants limites.

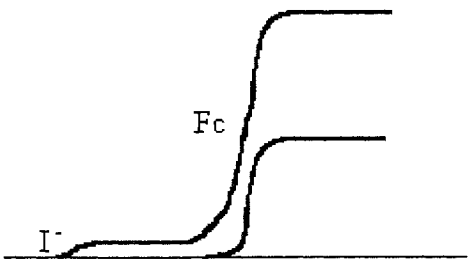
1- On admet que le ferrocène est oxydable avant I^- et que les concentrations sont telles que $(Fc)_0/(Bu_4NI)_0 = 10,0$. Les calculs effectués en milieu dissociant montrent que l'exaltation du signal correspondant à l'oxydation de I^- en I_2 est égale à la valeur du courant limite du ferrocène. Si i_{I^-} est négligeable devant i_{Fc}, on doit observer un courant global égal à $2i_{Fc}$.



Fc précède I^-: exaltation est voisine de i_{Fc}

$\Rightarrow$ l'exaltation est indépendante de $[I^-]$

2- Si l'on admet que l'oxydation $I^- \rightarrow I_2$ s'effectue avant celle du ferrocène, on se trouve dans une situation équivalente, en oxydation, à celle que C. Piatnicki a observée en réduction quand elle mettait du perchlorate de ferricinium en présence d'acide acétique: le signal de l'espèce moléculaire était multiplié par 2,0 lorsque l'on ajoutait $Fc^+ClO_4^-$ quelle que soit sa concentration. Dans notre cas, la réponse du ferrocène doit être multipliée par 2,0 par suite de la présence de Bu_4NI.



I^- précède Fc: Le signal de Fc est multiplié par 2,0 si l'on admet que les phénomènes sont identiques à $Fc^+ + HA$

On voit donc que l'on aboutit dans les deux cas, aux mêmes résultats au niveau de l'exaltation quelle que soit la position relative des deux systèmes électrochimiques mis en jeu. Nous avons supposé au cours de ces raisonnements qu'il n'y avait pas de processus chimique au niveau de l'électrode entre les espèces en solution et les espèces formées électrochimiquement.

4- II- B- SYSTEMES DE L'ACIDE PICRIQUE ET DES PICRATES

4- II- B- 1- Réaction de partage de l'acide picrique

Nous avons étudié le partage de l'acide picrique $2,4.10^{-4}$ M entre le dichlorométhane et trois phases aqueuses différentes: l'eau pure (milli-Q), la solution tampon phosphate pH = 7,5, et une solution d'acide sulfurique (pH = 0).

La voltampérométrie effectuée sur la phase organique (Fig.85) montre l'apparition d'une vague cathodique uniquement lorsque CH_2Cl_2 est en équilibre avec la solution sulfurique. L'équilibre $HPic_{org} \rightleftharpoons H^+_{aq} + Pic^-_{aq}$, totalement déplacé vers la droite avec l'eau pure et le milieu tamponné, est déplacé dans l'autre sens par suite de l'effet de masse lié à la présence de H^+ dans la phase aqueuse (H^+/HPic = 5800).

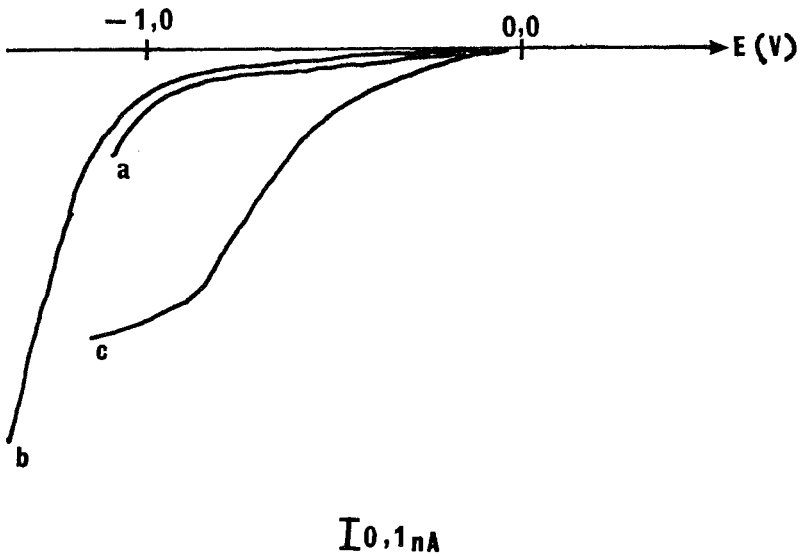


Fig.85 : Influence de la phase aqueuse sur l'extraction de l'acide picrique $2,4.10^{-4}$ M
Analyse de la phase organique, UME Pt, Réf. ECS pont éthanol, 10 $mV.s^{-1}$
(a) eau pure milli-Q, (b) tampon phosphate 7,5, (c) H_2SO_4 pH = 0

4- II- B- 2- Réaction de partage des picrates

Plusieurs solutions organiques de Et_4NPic (5.10^{-5} M < C_0 < 4.10^{-4} M, concentrations utilisées par Gustavii) sont mises en équilibre avec une solution de tampon phosphate (pH = 7,5). De la même façon que pour les iodures, la phase

organique est analysée par voltampérométrie avec une UME de Pt, et par spectrophotométrie UV-visible.

Le tableau 33 rassemble les différentes valeurs expérimentales.

$(Et_4NPic)^0_{org}$ (M)	$(Et_4NPic)_{org}$ après extraction (M)		E_x	
	UME	**Spectro.**	**UME**	**Spectro.**
4, 8.10^{-5}	<lim.détect°	$4,2.10^{-6}$	—	2230
1, 0.10^{-4}	$1,2.10^{-5}$	10^{-5}	1420	1130
2, 0.10^{-4}	$3,6.10^{-5}$	$2,4.10^{-5}$	1275	765
4, 1.10^{-4}	$8,2.10^{-5}$	$6,1.10^{-5}$	770	510

Tableau 33 : Partage de Et_4NPic entre CH_2Cl_2 et une solution aqueuse pH = 7,5. Comparaison des résultats spectrophotométrique et ultramicroélectrochimique

Les concentrations déterminées ci-dessus permettent de tracer: $E_x = f(1/(Pic^-)_{aq})$ (Fig.86), les régressions linéaires sont faites pour les deux techniques afin d'obtenir graphiquement les constantes d'extraction et de dissociation (Tableau 34).

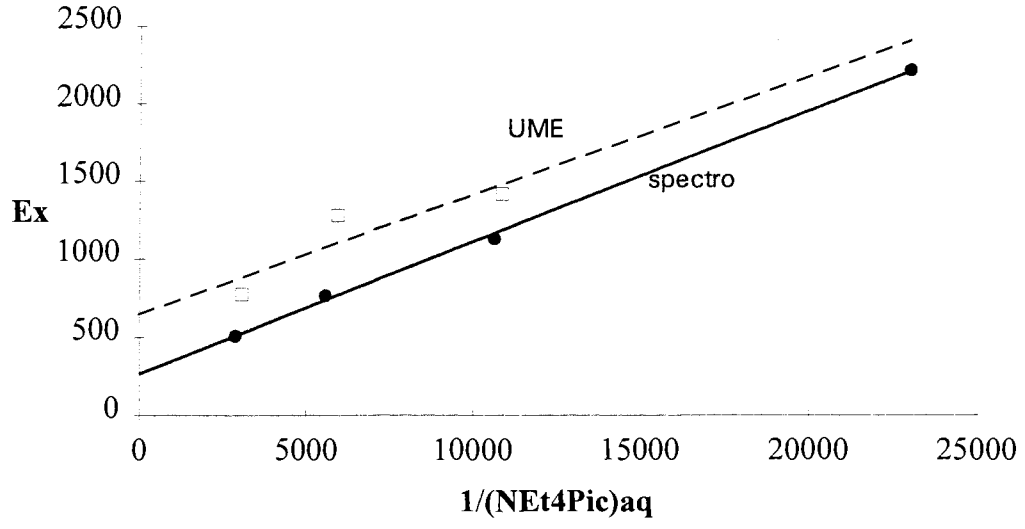


Fig.86 : Détermination graphique de la constante d'extraction E et de la constante de dissociation de Et_4NPic avec une UME de Pt et par spectrophotométrie.

Et_4NI	Spectro *	UME *	Gustavii [74-76]
E	263	645	199, 5
log E	2,4	2,8	2,34
pk_d	4,6	5,0	4,26

Tableau 34 : Comparaison des constantes d'extraction et de dissociation de Et_4NPic obtenue dans ce travail (*) avec celles de Gustavii.

Contrairement à ce qui avait été observé avec les iodures, on constate que des écarts significatifs apparaissent d'une part entre les deux méthodes et d'autre part avec les résultats de Gustavii. Par contre nos résultats spectrophotométriques sont proches de ceux de Gustavii. Les concentrations mesurées avec l'UME en phase organique sont sensiblement majorées par rapport à celles évaluées par spectrophotométrie et nous aboutissons à une constante d'extraction plus importante que celle donnée par Gustavii (Tableau 34). Pourtant, comme dans le cas des iodures, la variation du courant limite avec la concentration est bien linéaire, ce qui signifie que le courant mesuré correspond à la fois aux ions libres et aux paires d'ions

Le fait que les concentrations en picrate soient faibles peut poser un problème au niveau de la détection par UME. On constate en effet que la courbe $E_x = f(1/(Pic^-)_{aq})$ établie sur 3 points, puisque un point est en dessous de la détection limite, est moins satisfaisante que celle établie à partir des mesures spectrophotométriques. Les faibles concentrations en picrates, proches de la limite de détection, peuvent être un problème mais ne semblent pas être la seule source d'erreur. En effet, lorsque la concentration en P^- augmente, l'écart spectro-UME ne se réduit pas.

La comparaison avec les données de Gustavii n'est pas aisée dans la mesure où l'on ne dispose pas de ses valeurs de E_x et qu'il n'est pas fait mention d'équilibres secondaires autres que la dissociation des paires d'ions, qui pourraient perturber le partage.

Les valeurs de Log E et de pK_d sont donc à considérer avec certaines précautions. Des mesures engageant des solutions plus concentrées en picrate sont actuellement en cours.

4- II- C- ETUDES DES REACTIONS D'ECHANGE : ANALYSE PAR LES UME

4- II- C- 1- Introduction

Il est envisagé dans cette partie, l'analyse par des UME des réactions d'échange de deux anions. L'intérêt est de montrer que les UME peuvent aussi être utilisées pour suivre ce type de réaction, en contrôlant toutefois les effets de migration pouvant intervenir dans la phase organique, sous peine de conduire à des interprétations et à des concentrations erronées. Les trois exemples qui suivent montrent l'importance de la connaissance de ces effets de migration. Les réactions d'échange permettent également une évaluation indirecte des constantes de partage des composés qui ont une forte affinité pour le solvant. Pour faciliter l'analyse des équilibres, nous avons choisi d'utiliser le cation Hex_4N^+ dont le pouvoir extractant est supérieur à celui de Bu_4N^+ et Et_4N^+. On suppose que la paire d'ions $Hex_4N^+I^-$ a un pK_d proche de celui de $Am_4N^+I^-$ ($pk_d \approx 3$).

4- II- C- 2- Echange I^- / ClO_4^-

La réaction mise en jeu dans cet échange est la suivante (Fig.87):

$$Hex_4N^+,I^-_{org} + ClO_4^-{}_{aq} \rightleftharpoons Hex_4N^+, ClO_4^-{}_{org} + I^-_{aq} \qquad \text{(éq.67)}$$

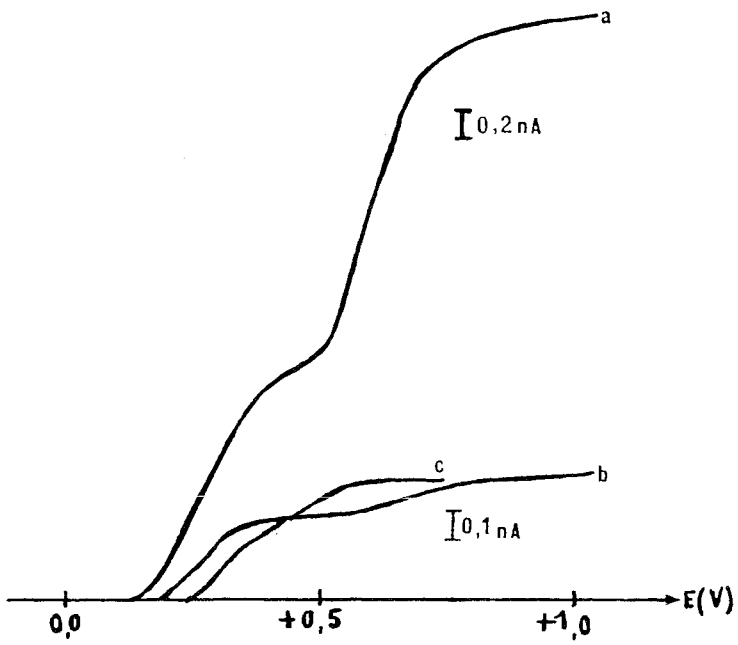


Fig.87 : Réaction d'échange I^- / ClO_4^-, UME Pt, 10 $mV.s^{-1}$, réf. ECS pont éthanol, (a) Hex_4NI $5,4.10^{-4}$ M, (b) après la réaction d'échange avec $KClO_4$ $5,5.10^{-4}$ M, (c) = (b) + Hex_4NClO_4 $4,5.10^{-4}$ M

La courbe Fig.87b relative à la phase organique après équilibre montre un rapport B/A égal à 1,5 sans aucune addition supplémentaire d'électrolyte. Il y a donc une forte extraction d'ions perchlorate qui jouent le rôle d'électrolyte vis-à-vis des iodures restant dans la phase organique.
L'allure de cette courbe peut s'expliquer aisément par la grande affinité des ClO_4^- pour Hex_4N^+ en présence d'iodures. Par conséquent, l'équilibre (éq.67) est très déplacé vers la droite: ce qui signifie qu'une grande quantité d'iodure passe dans la phase aqueuse.

Le courant limite de la courbe Fig.87b aboutit à:

$(Hex_4NI)_{org} = 1{,}3.10^{-4}$ M (une mesure spectrophotométrique de la phase organique à l'équilibre donne une concentration de $1{,}1.10^{-4}$ M).

d'où $(KI)_{aq} = (Hex_4NClO_4)_{org} = 4{,}1.10^{-4}$ M

On aboutit à un pk de -0,96 pour la réaction de compétition (Gustavii [75] donne -1,3 avec Bu_4N^+ comme cation).

4- II- C- 3- Echange I^- / NO_3^-

Si l'on admet que les paires d'ions prédominent vis-à-vis des ions dans la phase organique, les phénomènes peuvent être quantifiés à partir de l'équilibre:

$$Hex_4N^+,I^-_{org} + NO_3^-{}_{aq} \rightleftharpoons Hex_4N^+,NO_3^-{}_{org} + I^-_{aq} \qquad \text{(éq.68)}$$

En réalité, pour une concentration initiale en Hex_4NI de $5{,}3.10^{-4}$ M il y a 72 % de paires d'ions.

L'analyse de cette réaction est faite à partir des voltampérogrammes, tracés avec une UME de Pt dans la phase organique (Fig.88) [**145**].

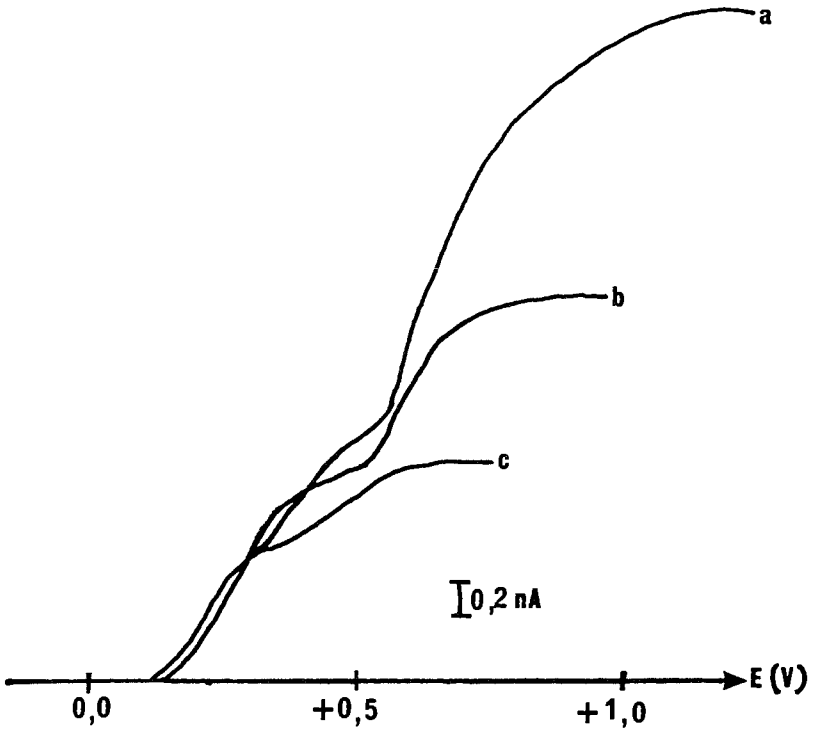


Fig.88 : Réaction d'échange I^- / NO_3^- en milieu biphasique CH_2Cl_2-H_2O, UME Pt, 10 $mV.s^{-1}$, réf. ECS pont éthanol,(a) Hex_4NI $5,3.10^{-4}$ M,
(b) après la réaction d'échange avec KNO_3 $5,3.10^{-4}$ M,
(c) = (b) + Hex_4NClO_4 $6,70.10^{-3}$ M

L'espèce Hex_4NI $5,3.10^{-4}$ M a une forte affinité pour CH_2Cl_2 et ne passe pratiquement pas en solution aqueuse en absence de NO_3^-. Lorsque l'on ajoute ces derniers ions à la même concentration, on observe, comme dans le cas précédant, deux phénomènes: le rapport B/A diminue ainsi que la valeur des courants limites en présence d'un excès d'électrolyte ajouté après séparation des phases.

* Le fait que le rapport B/A passe de 2,5 à 1,8 prouve que Hex_4NO_3 est présent dans la phase organique mais en quantité insuffisante pour abaisser la valeur à 1,5. Parallèlement, une addition progressive d'électrolyte dans une solution d'iodure montre qu'un rapport B/A = 1,8 correspond à environ quatre fois plus d'iodure que d'électrolyte.

* Nous nous sommes placés en milieu Hex_4NClO_4 $6,7.10^{-3}$ M pour atteindre la valeur de 1,5 et utiliser la courbe d'étalonnage permettant d'évaluer par UME la quantité totale d'iodure présent dans la phase organique. Elle est égale à $4,2.10^{-4}$ M. Un calcul simple conduit à une valeur de pk égale à 1,2 pour l'équilibre de compétition défini plus

haut, où l'on a négligé les ions libres. Gustavii a obtenu des valeurs voisines (1,44 et 1,38) lorsque l'ion ammonium est respectivement Bu_4N^+ et Am_4N^+.

Connaissant le pk de la réaction et la constante d'extraction de l'un des deux systèmes, on en déduit la deuxième: $k = \frac{E_{Hex_4NNO_3}}{E_{Hex_4NI}}$.

4- II- C- 4- Echange I^- / Pic^-

L'équilibre est réalisé entre Hex_4NI $5{,}3.10^{-4}$ M en phase organique et l'acide picrique $5{,}2.10^{-4}$ M en phase aqueuse selon l'équilibre (Fig.89b):

$$Hex_4N^+I^-_{org} + Pic^-_{aq} \rightleftharpoons Hex_4N^+Pic^-_{org} + I^-_{aq} \qquad \text{(éq.69)}$$

Il ne peut y avoir que l'extraction des picrates associés à Hex_4N^+ puisque l'acide picrique ne s'extrait que par effet de masse, en présence d'un excès de H^+ en phase aqueuse.

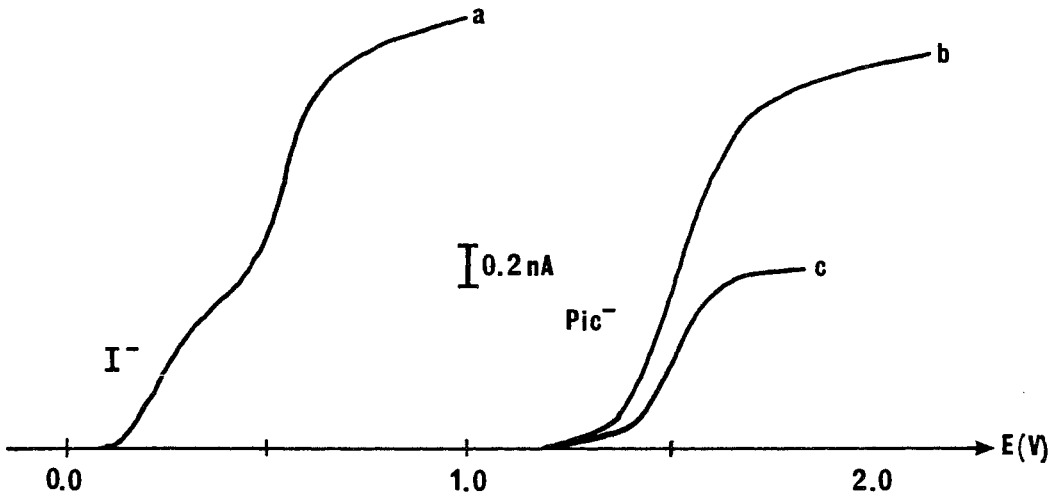


Fig.89 : Vagues anodiques en phase organique illustrant la réaction d'échange I^- / Pic^-, UME Pt, 10 $mV.s^{-1}$, réf. ECS pont éthanol,(a) Hex_4NI $5{,}3.10^{-4}$ M, (b) après la réaction d'échange avec HPic $5{,}2.10^{-4}$ M, (c) + Hex_4NClO_4 2.10^{-2} M

Les concentrations obtenues par spectrophotométrie et par voltampérométrie sont proches : $(Hex_4N^+,Pic^-_{org})_{UME} = 5{,}1.10^{-4}$ M*, (3, 76 nA)

$(Hex_4N^+,Pic^-_{org})_{spectro} = 4{,}9.10^{-4}$ M**.

* cette concentration est déterminée à partir de l'étalonnage i = f(C) déterminé pour Et_4NPic. En effet, le cation a peu d'influence sur le courant limite (pour une même concentration, Hex_4NI a un courant 1,2 fois plus grand que Bu_4NI, de même que pour une même concentration Bu_4NPic a un courant limite 1,1 fois plus grand que Et_4NPic)
**cette concentration est déterminée en contrôlant la quantité de HPic en phase aqueuse par spectrophotométrie.

La vague anodique des iodures après équilibre n'est plus visible, elle correspond à une concentration proche de la limite de détection.

4- II- D- EXTRACTION DE HCl PAR LA TRIOCTYLAMINE

Un des processus d'extraction de composés minéraux consiste à associer un anion complexe minéral avec un cation organique suffisamment volumineux de façon à ce que le nouveau complexe formé soit plus soluble dans la phase organique. De nombreux cations métalliques tels que le Co(II), le Cr(VI), le Pb, le Pt(IV) ainsi que les lanthanides(III) [**146**] sont extractibles d'un milieu acide par la trioctylamine.

Les chlorhydrates d'amine tertiaire sont largement utilisés. Bizot et Trémillon [**147**] étudient dans un premier temps l'extraction de la trioctylamine protonnée qui sert, dans un deuxième temps, à l'extraction du chlorure d'uranyle. Cette première étape est très souvent utilisée lors de l'extraction d'un complexe minéral anionique. C'est pourquoi nous voulons contrôler cette réaction par voltampérométrie de la phase organique avec une UME de Pt.

Une solution aqueuse de HCl 0,48 M est agitée pendant 15mn avec différentes solutions de TOA dans CH_2Cl_2 ($4{,}3.10^{-2}$ M, $7{,}8.10^{-2}$ M et 0,13 M). L'extraction est représentée par l'équilibre suivant:

$$R_3N_{org} + Cl^-_{aq} + H^+_{aq} \rightleftharpoons R_3NH^+,Cl^-_{org}$$

Trémillon définit la constante de réaction:

$$K_0 = \frac{(R_3N)_{org}.(Cl^-)_{aq}.(H^+)_{aq}}{(R_3NH^+,Cl^-)_{org}} = \frac{(C_0 - C).(C_1 - C)^2}{C} \qquad \text{(éq.70)}$$

avec C la concentration en (R_3NH^+,Cl^-_{org}), C_0 la concentration initiale en TOA et C_1 la concentration initiale en HCl.
Dans le tétrachlorure de carbone : $pK_0 = 4 \pm 0, 1$.

Après la mise en équilibre des deux phases, la phase organique est séparée, filtrée et diluée 83 fois (0,3 ml dans 25 ml) pour ne pas avoir des concentrations trop élevées au niveau de l'UME. La Fig.90 représente les voltampérogrammes cathodiques tracés dans la phase organique, après ajout d'électrolyte, avec une UME de Pt après extraction.

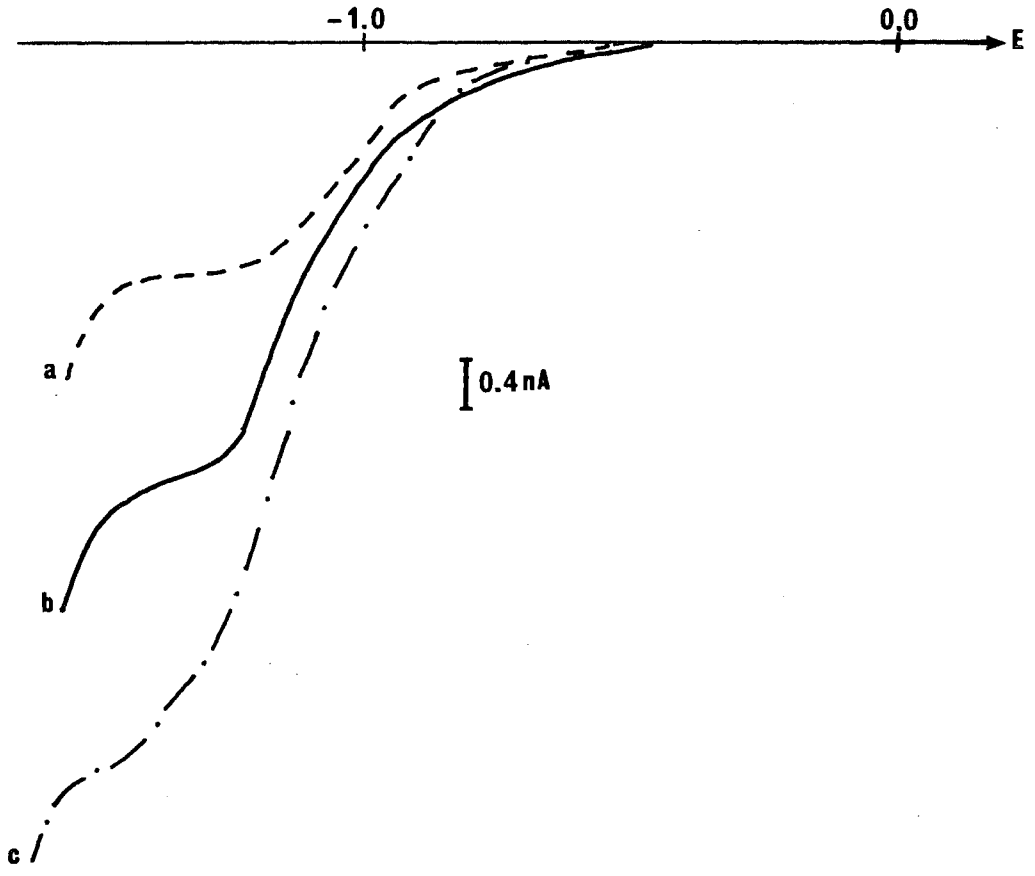


Fig.90 : Extraction de HCl par la TOA dans CH_2Cl_2 : analyse de la phase organique par UME de Pt : partie cathodique, Réf. ECS pont éthanol, 5 $mV.s^{-1}$, N_2 15 mn, la phase org. est diluée 83 fois (0, 3ml dans 25 ml) pour tracer le voltampérogramme, Bu_4NClO_4 10^{-2} M, $(HCl)_{aq}$ 0, 48 M
et $(TOA)_{org}$ (a) 4, 3.10^{-2} M, (b) 7, 8.10^{-2} M, (c) 0, 13 M

Le tracé entre -1,80 V et +1,50 V (ECS) donne une vague anodique et une vague cathodique à :

* +1,10 V (ECS) correspondant à l'oxydation de Cl^-
* -1,10 V (ECS) correspondant à la réduction de R_3NH^+

Pour les conditions TOA $7,8.10^{-2}$ M et HCl 0,48 M (Fig.90b) et en considérant que la constante K_0 est identique dans le CCl_4 et dans le CH_2Cl_2, alors la concentration

de chlorhydrate formé est comprise entre 0, 07648 M et 0, 07649 M, concentration obtenue par la résolution de l'équation 70. R_3NH^+ 7,65.10-2 M correspond donc à un courant limite de 3, 2 nA (lorsque la solution après extraction est diluée 83 fois). En prenant cet essai comme référence, on peut évaluer la concentration de chlorhydrate formé lorsque la concentration de TOA est de $4,3.10^{-2}$ M et 0,13 M (Tableau 35), en supposant une variation linéaire entre le courant limite et la concentration.

$(HCl)^0_{aq}$ 0,48 M	REFERENCE $(TOA)^0_{org}$ 7,8.10^{-2} M	$(TOA)^0_{org}$ 4,3.10^{-2} M	$(TOA)^0_{org}$ 0,13 M
i(nA) après extraction	3,2 nA ($9,18.10^{-4}$ M)	1,68 nA ($4,82.10^{-4}$ M)	5,8 nA ($1,66.10^{-3}$ M)
$(R_3NH^+,Cl^-)_{org}$	$7,65.10^{-2}$ M	$4,0.10^{-2}$ M	0,13 M

Tableau 35 : Extraction de HCl par la trioctylamine dans CH_2Cl_2.
Les concentrations entre ( ) correspondent à la phase organique diluée après extraction utilisée pour l'analyse

En prenant comme référence la manipulation faite avec $(HCl)_{aq}$ 0,48 M et $(TOA)_{org}$ $7,8.10^{-2}$ M, les concentrations de $(R_3NH^+,Cl^-)_{org}$, obtenues pour les deux autres manipulations correspondent bien également à la concentration initiale en TOA. Les courants limites obtenus après extraction semblent donc bien être proportionnels à la concentration initiale en TOA.

4- II- E- CONCLUSION

L'analyse voltampérométrique avec une UME de Pt de la phase organique, CH_2Cl_2 saturé en eau ou en tampon, permet de déterminer les concentrations analytiques de l'espèce extraite pour en déduire les constantes d'extraction. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par spectrophotométrie UV-Vis et sont proches des données de Gustavii. Il permettent de calculer les constantes de dissociation et d'extraction.

C'est particulièrement au niveau des réactions d'échange qu'interviennent les effets de migration. La mesure de B/A dans le cas de l'oxydation des iodures, indiquent la proportion entre la quantité d'électrolyte et d'iodure. On peut donc suivre ces réactions en tenant compte des effets de sel et ainsi déterminer les concentrations en solution après équilibre. Il est possible, en première approximation, puisque l'on ne prend pas en compte les réactions secondaires, de calculer les constantes de réaction d'échange. Ces

constantes étant le rapport entre deux constantes d'extraction, la connaissance de l'une donne l'autre automatiquement.

On remarquera un bilan moins positif lors de l'extraction des picrates. Des phénomènes autres que la dissociation des paires d'ions interviennent probablement. Pourtant dans le domaine de concentration utilisé, les réactions secondaires de dimérisation ne devraient pas avoir lieu.

4- III- EXTRACTION PAR COMPLEXATION : LES EXTRACTANTS DES CATIONS METALLIQUES

4- III- A- INTRODUCTION

Si le dichlorométhane est principalement utilisé comme solvant d'extraction par paire d'ions, il est également proposé pour la séparation de cations métalliques engageant des liaisons de type covalent avec des extractants complexants.

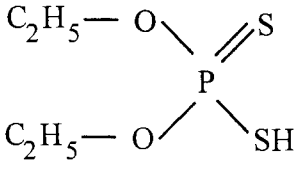
Les systèmes qui peuvent être analysés par électrochimie doivent comporter au moins une espèce électroactive: l'extractant, l'espèce extraite en phase organique ou l'espèce à extraire en phase aqueuse, cette dernière étant moins intéressante, puisque notre but est l'analyse de la phase organique.

La priorité a été donnée aux extractants électroactifs, stables dans le milieu. Une étude détaillée est faite en particulier sur le diéthyldithiophosphate sur une UME de Pt, une électrode à goutte tombante de mercure et également sur une UME de mercure préparée par électrodéposition sur l'UME de Pt.

4- III- B- LE DIETHYLDITHIOPHOSPHATE

4- III- B- 1- Introduction

Le diéthyldithiophosphate symbolisé par HDEDTP est également appelé acide diéthyldithio-phosphorique et a pour formule:



Son pK_a est égal à -1,10 et son partage entre le tétrachlorure de carbone et l'eau est caractérisé par log E = 0,45 (pour une force ionique de 1,0) [**146**].

Ce composé est soluble dans le dichlorométhane. Nous examinons en premier lieu son comportement électrochimique à une UME de Pt puis à une électrode de mercure. Son pouvoir extractant vis-à-vis du plomb sera également abordé.

4- III- B- 2- Etude électrochimique à l'électrode de Pt du HDEDTP dans CH_2Cl_2

4- III- B- 2- a- Signaux cathodiques

En absence d'électrolyte support, la présence de HDEDTP fait apparaître un signal cathodique, correspondant à la réduction du proton, comme dans le cas de l'acide picrique. La présence d'oxygène ne gène pas la détection (Fig.91).

L'ajout d'électrolyte redresse la courbe, mais ne modifie pas la valeur du courant limite. L'acide HDEDTP est donc très peu ionisé. Cela explique l'existence d'une chute ohmique importante. Son potentiel, en présence d'électrolyte et avec dégazage est égal à -0,70 V / ECS. Le critère de Tomes ($E_{1/4}$ - $E_{3/4}$) = 130 mV.

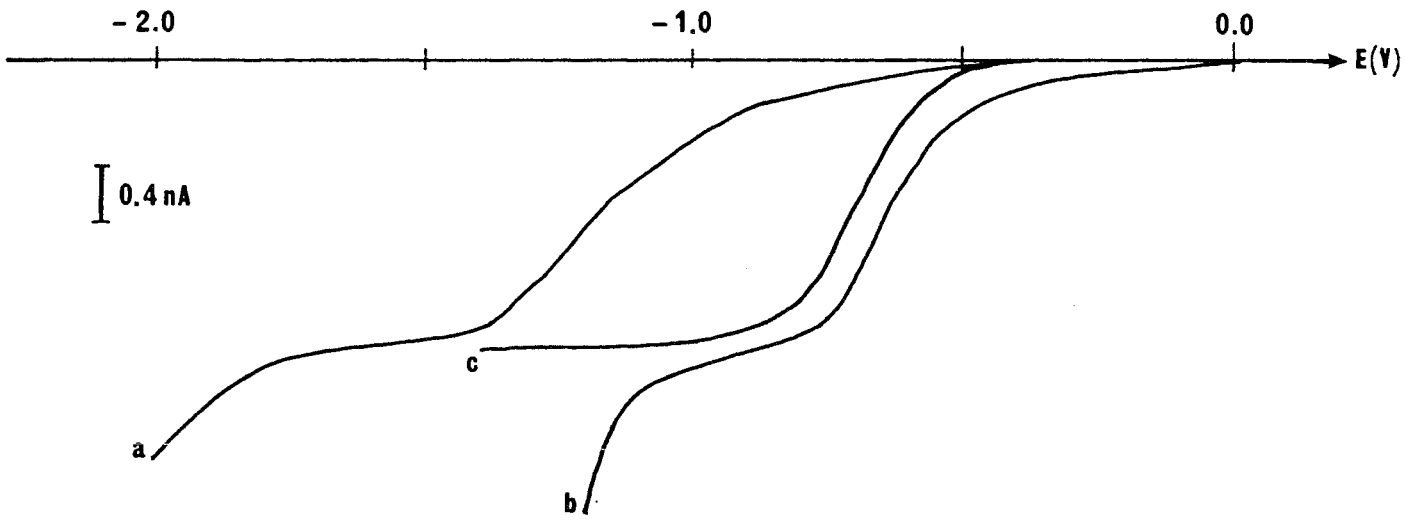


Fig.91 : Vague cathodique du HDEDTP $3,4.10^{-4}$ M dans CH_2Cl_2 sat.H_2O
(a) sans électrolyte, sans dégazage, (b) Bu_4NClO_4 10^{-3} M sans dégazage,
(c) Bu_4NClO_4 10^{-3} M avec dégazage (N_2)

4- III- D- 2- b- Signaux anodiques

En absence d'électrolyte support, il est impossible d'observer un signal anodique. Ceci est dû à des phénomènes complexes à l'électrode, probablement liés à l'adsorption. On constate en effet que l'ajout d'électrolyte permet d'obtenir une courbe anodique. Mais elle est peu reproductible (E varie entre +1,0 V et 1,2 V) et son palier est mal défini (Fig.92). Un balayage rapide en potentiel (50 $mV.s^{-1}$) ne permet pas d'améliorer les signaux.

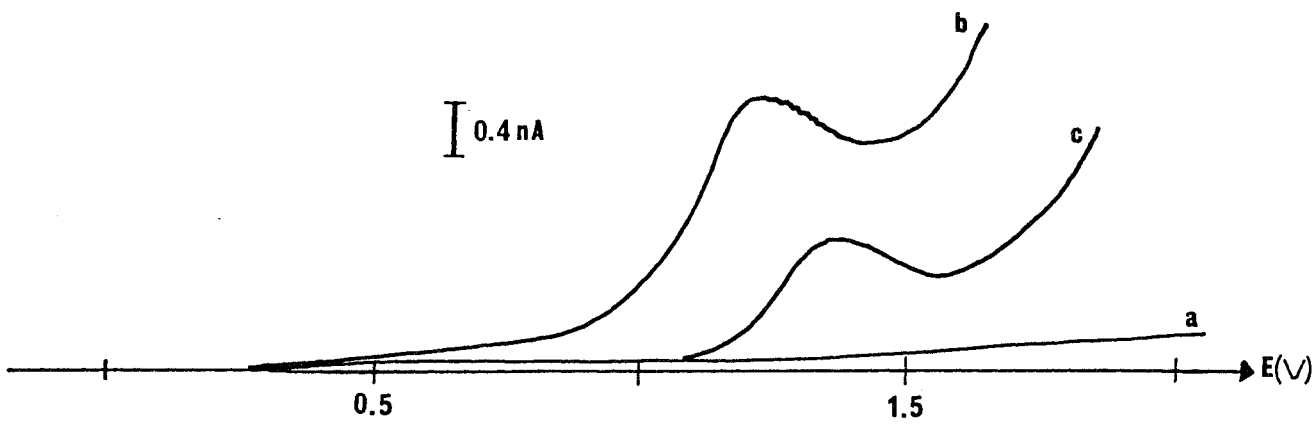


Fig.92 : Vague anodique du HDEDTP $3,4.10^{-4}$ M dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, UME Pt, Réf. ECS, 20 $mV.s^{-1}$, (a) sans électrolyte, sans dégazage, (b) Bu_4NClO_4 10^{-3} M sans dégazage, (c) Bu_4NClO_4 10^{-3} M avec dégazage (N_2)

Comme dans le cas des xanthates, on peut supposer que la réaction d'oxydation conduit à la formation d'espèce radicalaire par échange d'un électron.

Comportement électrochimique de $DEDTP^-$ à l'UME de Pt:

Il est intéressant de voir si la déprotonation de HDEDTP peut être suivie par une UME de Pt et si les signaux anodiques peuvent être améliorés. La trioctylamine a été introduite en solution comme base, le HDEDTP étant ajouté avant ou après. Toutes ces manipulations n'ont pu être faites qu'en présence d'électrolyte (Bu_4NClO_4 10^{-2} M).

* La courbe relative à l'oxydation de la trioctylamine seule est mal définie (1,0 V < $E_{1/2}$ < 1,4 V /ECS). Le système est probablement complexe et la chute ohmique importante. L'ajout d'électrolyte n'améliore pas la qualité des courbes (Fig.93 a).

* Lorsque HDEDTP est ajouté en défaut par rapport à l'amine, il apparaît la vague de réduction de l'amine protonée à -1,25V /ECS.
L'excès d'acide fait apparaître un signal à -0,55 V/ECS (Fig.93). On peut remarquer que les chutes ohmiques restent importantes. Ceci est en faveur d'une très faible dissociation de la paire d'ions R_3NH^+,$DEDTP^-$.

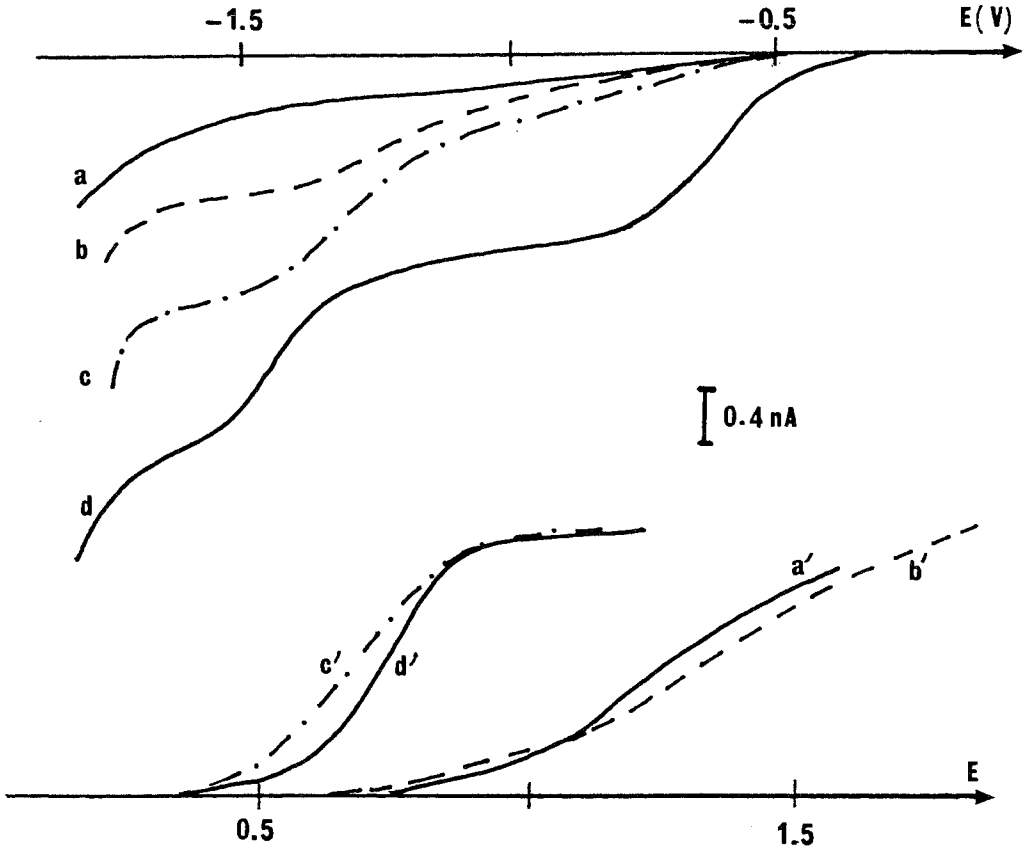


Fig.93 : Tracés cathodiques et anodiques de l'addition de HDEDTP sur une solution de TOA dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, UME Pt, N_2 après chaque ajout, 20 $mV.s^{-1}$, Réf. ECS pont éthanol, Bu_4NClO_4 10^{-2} M, (a, a') TOA $6{,}3.10^{-4}$ M, (b, b') TOA $6{,}3.10^{-4}$ M + HDEDTP 3.10^{-4} M, (c, c') TOA $6{,}3.10^{-4}$ M + HDEDTP $6, 1.10^{-4}$ M, (d, d') TOA $6, 3.10^{-4}$ M + HDEDTP $8{,}3.10^{-4}$ M

En oxydation, l'électroactivité de l'amine rend les phénomènes complexes tant qu'elle est en excès par rapport à l'acide. Lorsque l'on se trouve à la stoechiométrie, la vague relative à la paire d'ion R_3NH^+,$DEDTP^-$ est bien définie. Son potentiel $E_{1/2}$ (+0,70 V/ECS) est décalé de 350 mV environ vers les milieux réducteurs conformément à ce qui est attendu, la base étant plus facilement oxydable que l'acide conjugué. Ce décalage important confirme que l'acide est très peu ionisé.

* Lorsque l'amine est ajoutée à l'acide, les phénomènes en réduction restent les mêmes puisque la vague de réduction du proton diminue et celle de l'amine protonée augmente avec l'addition d'amine. En oxydation, par contre, même lorsque l'amine ajoutée est en défaut par rapport à l'acide, la vague anodique de $R_3NH^+DEDTP^-$ est visible à +0,65 V /ECS (Fig.94). Cette différence de comportement reste inexpliquée.

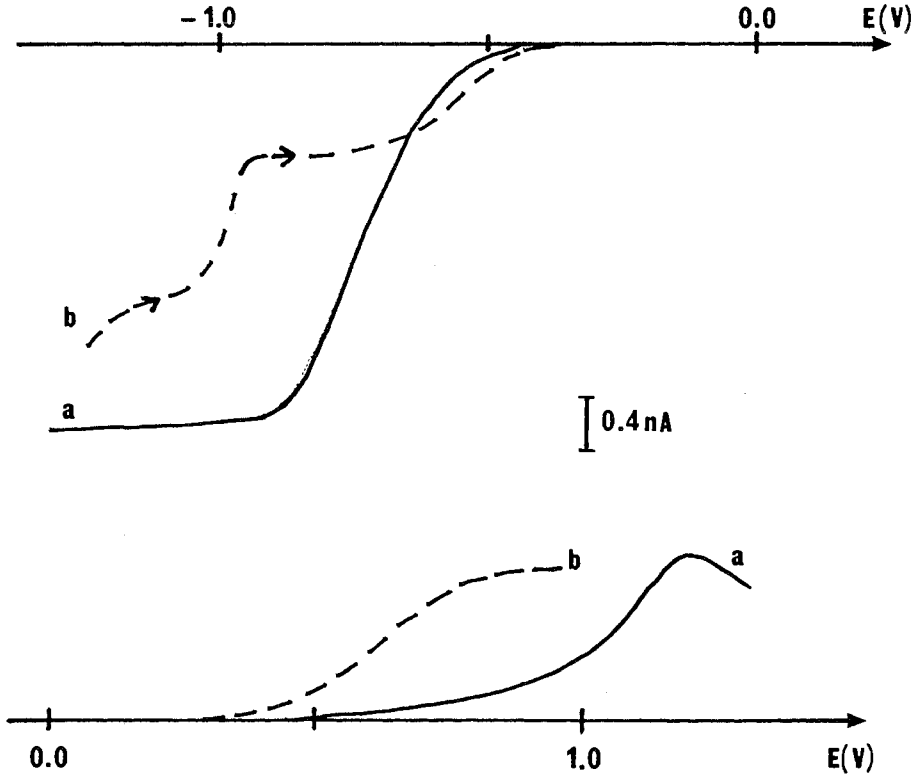


Fig.94 : Tracés cathodiques anodiques de l'addition de TOA sur une solution de HDEDTP dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, UME Pt, N_2 après chaque ajout, 20 $mV.s^{-1}$, Réf. ECS pont éthanol, Bu_4NClO_4 10^{-2} M, (a) HDEDTP 5.10^{-4} M, (b) HDEDTP 5.10^{-4} M + TOA $3,4.10^{-4}$ M

4- III- B- 3- Etude électrochimique du HDEDTP dans CH_2Cl_2 sur différents électrodes de mercure

Comme beaucoup de produits soufrés, HDEDTP manifeste un pouvoir complexant vis-à-vis des ions Hg^{2+}. C'est d'ailleurs un extractant de ce cation [**146**]. La polarographie semble donc un moyen approprié pour étudier les réactions de complexation.

L'un des objectifs poursuivis au cours de cette étude est de montrer l'intérêt que présente les UME de mercure, non seulement pour évaluer la concentration des espèces métalliques, mais également pour étudier une réaction.

Après avoir rappelé les différents travaux déjà entrepris avec une UME de mercure, nous examinerons en premier lieu le comportement électrochimique de HDEDTP à une électrode de mercure classique, en présence d'électrolyte. Nous présenterons ensuite les premiers résultats à une UME de mercure.

Les UME de mercure sont surtout utilisées en présence d'électrolyte support, en redissolution anodique, en particulier pour la détermination du cuivre, du plomb, du cadmium et du mercure. Ces électrodes sont essentiellement préparées sur des UME de fibre de C [**148**, **149**], de C [**150**, **152**], de Pt [**96, 153**], de Au [**154**], de Ir [**155**, **156**], et de Ag [**157**].

Les points suivants ont été examinés:

- Préparation d'UME de mercure sur fibre de carbone par chauffage, pour des études de redissolution anodique [**148**].

- Application de courant alternatif pour l'étude de l'aminopterine [**149**].

- Applications analytiques de la voltamétrie impulsionnelle de redissolution [**150**].

- Etude de la redissolution anodique du plomb, du cuivre, du cadmium, du mercure et du zinc en présence d'électrolyte [**148, 151, 152, 155, 156**].

- Etude de la redissolution anodique du cuivre et du cadmium en absence d'électrolyte [**96**]. La même étude est faite en présence et en absence d'acide humique, agent complexant de ces cations [**153**].

- Etude d'amalgames très concentrés et détermination des coefficients de diffusion du thallium.

Ce type d'électrode est pour le moment très peu utilisé pour l'étude des complexes. Kounaves [**158**] analyse des traces de nickel dans des cheveux humain, et Jin [**159**] observe la réduction du complexe $Ru(NH_3)_6Cl_3$. C'est cet aspect que nous cherchons à développer.

Examinons dans un premier temps le système en polarographie classique.

4- III- B- 3-a- Electrode de mercure tombante

On opère en présence de Bu_4NClO_4 (10^{-2} M) comme électrolyte. Un dégazage des solutions par l'azote est assuré pendant 15 mn.

La présence de HDEDTP en solution se traduit par une vague cathodique, à -1,40 V /ECS, qui correspond à la réduction du proton (Fig.95). Ce potentiel évolue vers les potentiels négatifs lorsque la concentration en HDEDTP augmente. C'est la conséquence des chutes ohmiques. Le fait que potentiel de demi-vague soit beaucoup

plus bas que sur platine est normal puisque la réduction du proton est plus lente sur mercure.

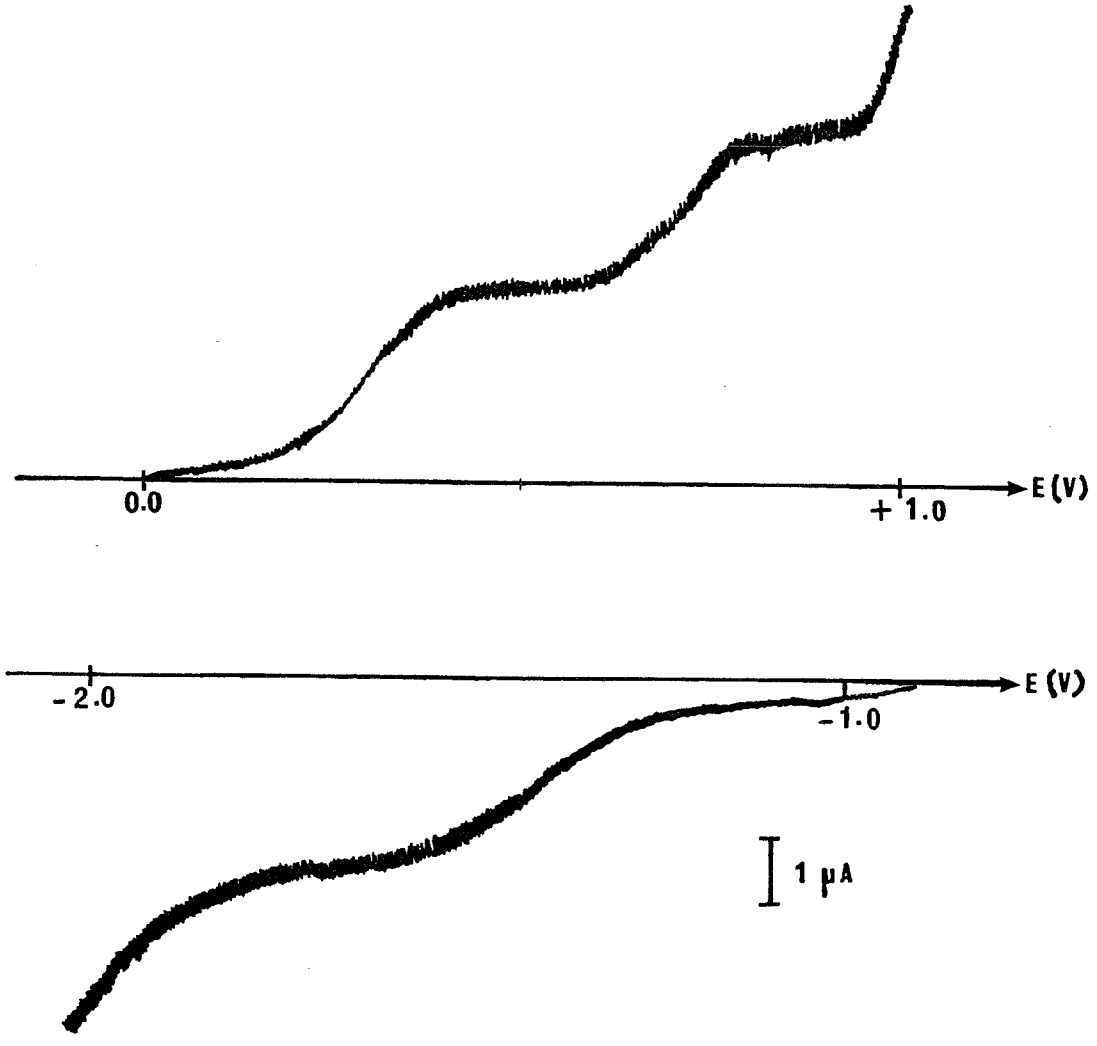


Fig.95 : Réduction et oxydation de HDEDTP $4{,}8.10^{-4}$ M dans CH_2Cl_2 sat.H_2O à une électrode de Hg à goutte tomb., N_2 15 mn, Réf. ECS pont éthanol, 2 $mV.s^{-1}$, Bu_4NClO_4 10^{-2} M

La partie anodique (Fig.95) montre deux vagues successives de hauteur égale à +0,30 V et +0,70 V (/ECS). La barrière anodique apparaît à +1,0 V/ECS, elle correspond à l'oxydation du mercure. Comme pour la réduction du proton, le potentiel de la deuxième vague et de la barrière évolue, mais vers les potentiels positifs, lorsque la concentration en HDEDTP augmente.

Chaque vague d'oxydation a une hauteur égale à celle observée en réduction.

Cela est en faveur de l'existence d'un complexe intermédiaire de stoechiométrie 1:1 entre l'ion mercurique et l'anion $DEDTP^-$. On aurait en effet les équilibres suivants:

* Anode: $Hg° + 2\ HDEDTP - 2e \rightleftharpoons Hg(DEDTP)_2 + 2H^+$ n/a = 2/2, E = +0,30 V

$Hg° + Hg(DEDTP)_2 - 2e \rightleftharpoons 2Hg(DEDTP)^+$ n/a = 2/2, E = +0,70 V

soit la réaction globale:

$Hg° + HDEDTP - 2e \rightleftharpoons Hg(DEDTP)^+ + 2H+$ n/a = 2/1

Comportement électrochimique de HDEDTP en milieu basique:

En principe, l'anion $DEDTP^-$ est plus complexant que l'acide conjugué HDEDTP. Les signaux sur mercure devraient être déplacés vers les milieux réducteurs. Nous avons donc examiné le comportement du complexant en présence de trioctylamine.

Alors que sur platine, l'amine est gênante du fait de ses propriétés réductrices, sur mercure elle l'est pour ses propriétés complexantes vis-à-vis des ions mercuriques. Elle donne en effet un signal anodique (+0,38 V/ECS). Il n'y a pas de palier de diffusion, et le courant augmente régulièrement jusqu'au mur (Fig.96-1).

Lorsque l'acide est ajouté à une solution d'amine (Fig.96), cette dernière se protone et deux vagues anodiques supplémentaires apparaissent à:

* -0,17 V /ECS, correspondant à l'oxydation du Hg° en présence de R_3NH^+,$DEDTP^-$ selon la réaction:

$Hg° + 2R_3NH^+,DEDTP^- - 2e \rightleftharpoons Hg(DEDTP)_2 + 2R_3NH^+$

* +0,75 V /ECS, correspondant à l'oxydation du Hg° en présence du $Hg(DEDTP)_2$ formé par la réaction précédante.

$Hg° + Hg(DEDTP)_2 - 2e \rightleftharpoons 2Hg(DEDTP)^+$

On peut remarquer que cette vague est équivalente à la deuxième vague anodique d'une solution de HDEDTP.

Sur la partie cathodique, on voit la réduction de R_3NH^+ à -2,10 V /ECS. Ce potentiel évolue vers les potentiels négatifs lorsque la concentration en R_3NH^+ augmente. Puis, lorsque l'acide est en excès, la vague de l'acide apparaît normalement en réduction à -1,45 V /ECS et en oxydation à +0,35 V /ECS (Fig.97). Le léger décalage en

potentiel est toujours dû aux chutes ohmiques. De la même façon, il est possible de suivre l'addition de TOA à une solution de HDEDTP.

L'écart de potentiel entre les deux vagues cathodiques est le même sur toutes les électrodes (Tableau 36). Mais selon la concentration de l'une et l'autre des espèces, il peut y avoir une légère différence.

Type d'électrode	**UME Pt**	**Hg goutte tomb.**
ΔE (cathodique)	650 mV	650 mV

Tableau 36: Variation de potentiel entre la réduction de HDEDTP et celle de R_3NH^+,DEDTP-

Il existe tout de même un inconvénient lors d'ajouts successifs d'une espèce à une solution de CH_2Cl_2 car après chaque ajout un léger dégazage (5mn) est à nouveau nécessaire et il y a évaporation du solvant même en prenant la précaution d'utiliser de l'azote saturé en CH_2Cl_2. C'est pour cela qu'il est difficile d'avoir une relation précise entre courant limite et concentration en HDEDTP.

4- III- B- 3- b- Comportement électrochimique du HDEDTP dans CH_2Cl_2 à une électrode à goutte stationnaire de mercure

Pour obtenir une goutte stationnaire de mercure, une électrode de type Kemula a été utilisée. Le diamètre de la goutte est de l'ordre de 0,67 mm. Les conditions d'utilisation de cette électrode sont les mêmes que pour une électrode de mercure à goutte tombante: dégazage et électrolyte support (Bu_4NClO_4 10^{-2} M). Malgré la diminution de la taille de l'électrode, celle-ci est encore trop grande pour tracer les courbes sans électrolyte support.

La difficulté est de garder la même électrode pendant une série de manipulations. En effet, le dégazage ou l'agitation lors d'un ajout d'une espèce, peut faire tomber la goutte de mercure. La goutte reproduite n'étant pas exactement de la même dimension, les courants limites sont alors légèrement différents et leur comparaison n'est plus certaine.

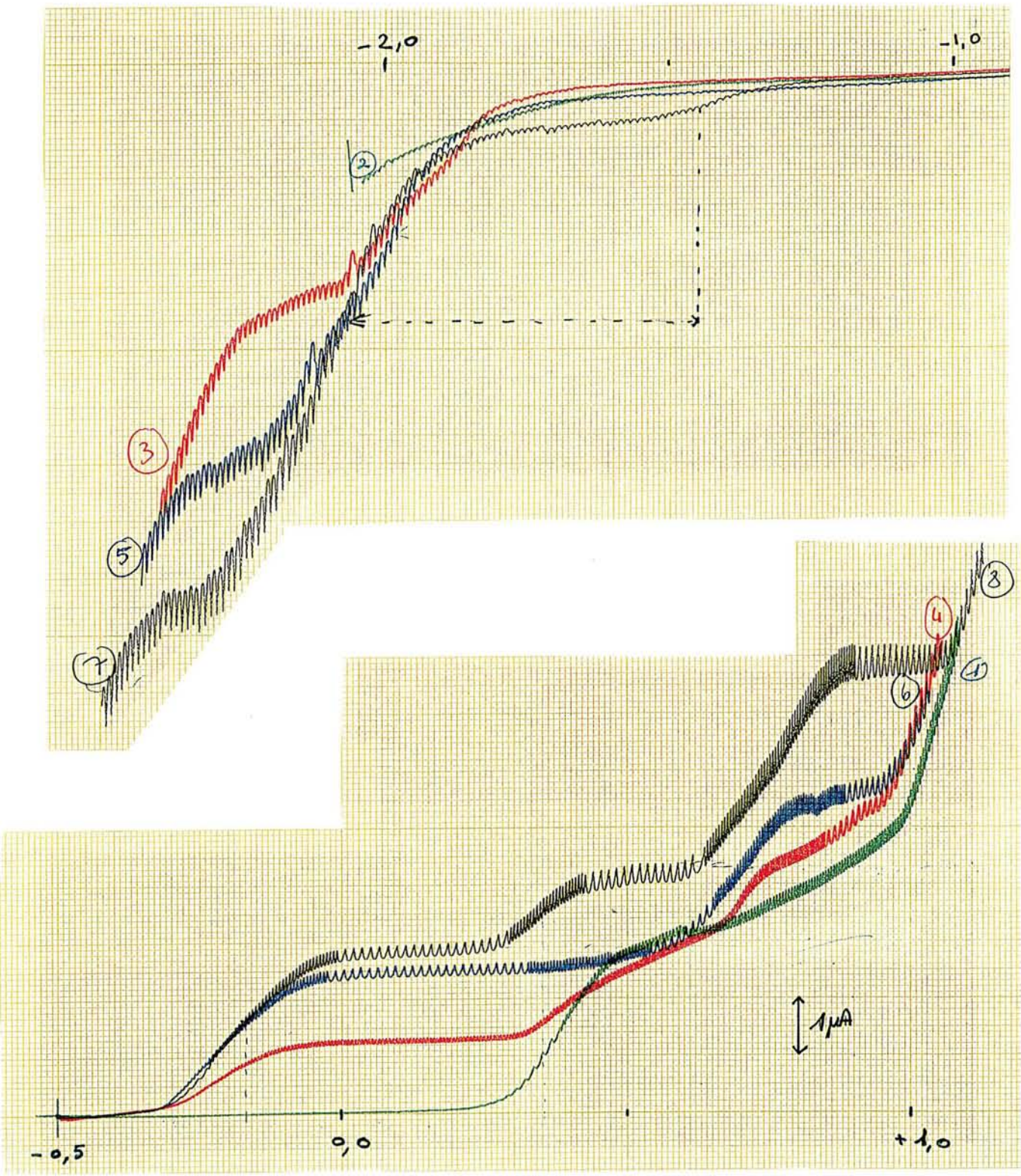


Fig. 96: Tracés anodiques et cathodiques de l'addition de HDEDTP à une solution de TOA dans CH_2Cl_2 sat.H_2O + Bu_4NClO_4 10^{-2} M sur une electrode à goutte de Hg tombante, Réf. ECS pont éthanol, 5 $mV.s^{-1}$, (1-2) TOA 6, 5.10^{-4} M, (3-4) TOA 6, 5.10^{-4} M + HDEDTP 3.10^{-4} M, (5-6) TOA 6, 5.10^{-4} M +HDEDTP 6.10^{-4} M, (7-8) TOA 6, 5.10^{-4} M + HDEDTP 8, 3.10^{-4} M

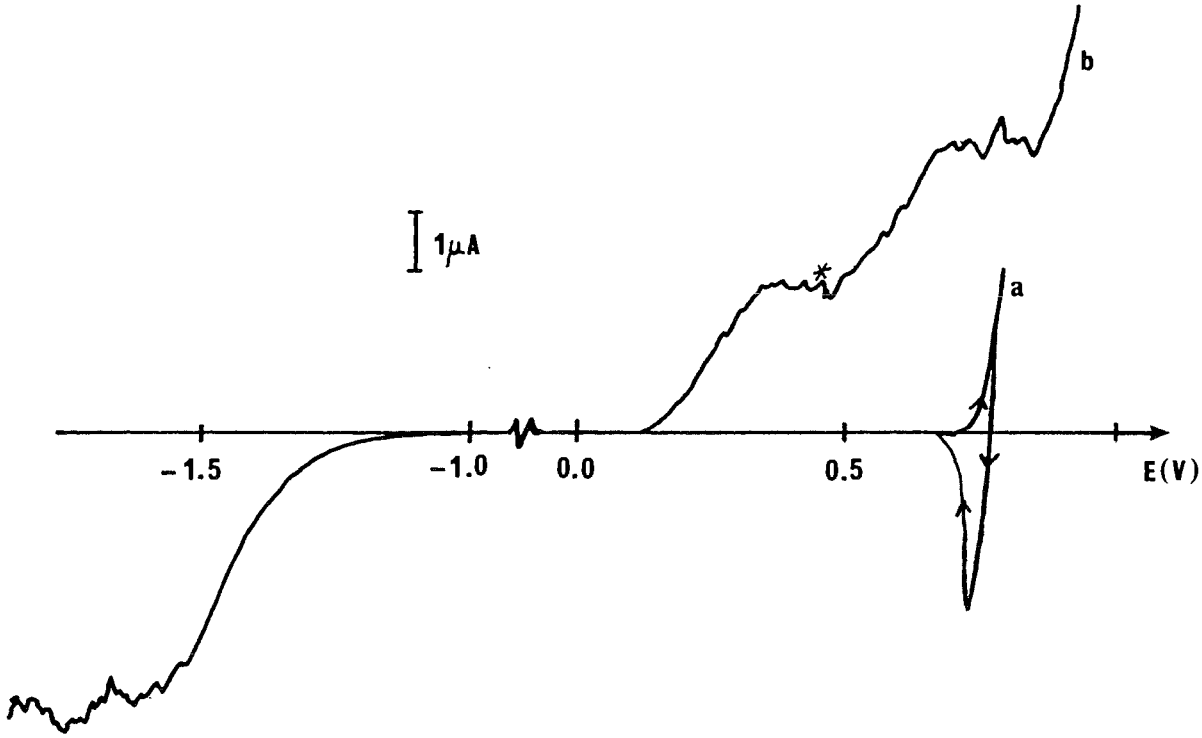


Fig.97 : Tracé anodique et cathodique du HDEDTP dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, électrode Kemula, Réf.ECS pont éthanol, 5 $mV.s^{-1}$, N_2 15 mn, (a) solvant, (b) 5.10^{-4} M HDEDTP, * arrêt sur le 1er palier de diffusion pour voir la stabilité du courant mais il y a toujours des oscillations

Les courbes de la Fig.96 sont faites avec la même goutte de Hg. Elles montrent, comme dans le cas de la goutte tombante, que la vague anodique totale a un courant limite égal à celui de la vague cathodique.

Le tracé anodique sur l'électrode à goutte de mercure stationnaire donne deux vagues successives à +0,25 V et +0,62 V /ECS, avec la barrière à +0,90 V /ECS. En réduction la vague des protons sur cette électrode est à -1,45 V. Tous ces potentiels sont très proches de ceux obtenus à l'électrode à goutte tombante de Hg.

Les phénomènes sont donc identiques sur l'électrode à goutte stationnaire et à goutte tombante de mercure.

Examinons maintenant la cas d'une UME de mercure.

4- III- B- 3- c- Etude du comportement électrochimique de HDEDTP à une UME de mercure

1- Préparation de l'électrode:

L'UME de mercure est préparée selon la méthode de Daniele [**96**].
Une UME de Pt (10,7 µm), préalablement décapée aux ultrasons et à la pâte d'alumine, est placée dans une solution aqueuse de pH<1 contenant $Hg_2(NO_3)$ 2.10^{-2} M et HNO_3 0,15 M. On dépose sur cette électrode du mercure, en imposant un potentiel de -0, 15 V /ECS pendant 200 sec.

L'électrode est ensuite rincée à l'éthanol, séchée (à l'air), puis on définit son domaine d'électroactivité dans le dichlorométhane en présence de Bu_4NClO_4 comme électrolyte. On constate l'apparition du mur anodique à +0,60 V/ECS. Il semble que cette limitation soit due à l'oxydation du mercure, mais pour le moment, on n'explique pas le fait que cette limitation est déplacée de 0,2 à 0,3 Volts par rapport aux limites définies pour l'électrode à goutte (+0,85 V/ECS) et pour l'électrode de Kémula (+0,75V /ECS). Il n'est pas exclu que ce phénomène soit lié à la préparation de l'électrode dans un solvant tiers. En réduction, l'oxygène apparaît à -0,65 V /ECS. En absence d'oxygène, il est possible d'aller jusqu'à -2,00 V /ECS sans observer de limitation.

L'UME de Hg est ensuite plongée dans une solution de ferrocène en présence de Bu_4NClO_4 comme électrolyte. La vague anodique est bien définie (+0,42 V/ECS) mais on constate que son palier est limité par suite de l'oxydation du mercure.

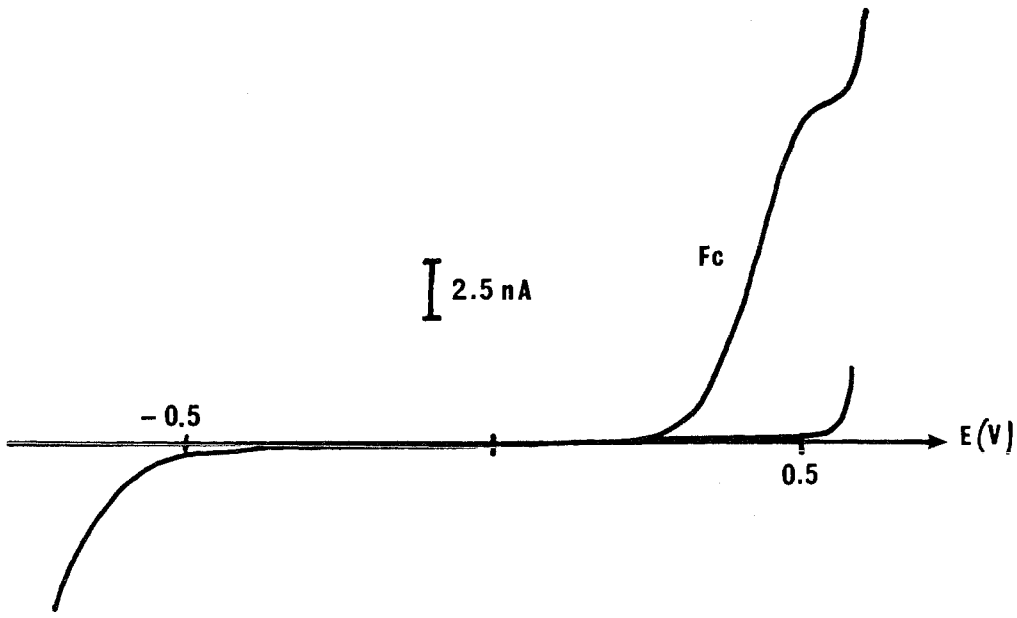


Fig.98 : Ferrocène $8,4.10^{-4}$ M dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, UME Hg, Réf. ECS pont éthanol, NBu_4ClO_4 $1,2.10^{-2}$ M, 50 $mV.s^{-1}$

Si l'on considère le coefficient de diffusion de Fc calculé avec une UME de Pt (r = 10,7 µm) dans CH_2Cl_2 ($1{,}5.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$), et en considérant le courant limite obtenu à l'UME de Hg pour une concentration de $8{,}4.10^{-4}$ M, on peut calculer le rayon de cette dernière comme si elle était plane: r serait environ égal à 113 µm, ce qui correspond à un peu plus de 10 fois la valeur en absence de mercure. Il paraît donc plus vraisemblable de dire que l'électrode est hémisphérique.

2- Comportement électrochimique du HDEDTP

Le tracé anodique d'une solution de HDEDTP, en absence de dégazage, ne présente qu'une seule vague à +0,10 V/ECS (Fig.81). La valeur du courant limite est en faveur d'un échange monoélectronique, en comparaison avec la vague du ferrocène. On visualiserait donc le système:

$$Hg^0 - 2e + 2\ HDEDTP \rightarrow Hg(DEDTP)_2 + 2H^+$$

Le transfert électronique est relativement rapide ($E_{3/4}$ - $E_{1/4}$ = 90 mV). Le courant limite semble augmenter linéairement avec la concentration (Fig.99).

Il est possible de tracer 4 à 5 voltampérogrammes. L'UME de Hg semble cependant très vite s'altérer et il est difficile, pour le moment, de la conserver d'un jour à l'autre.

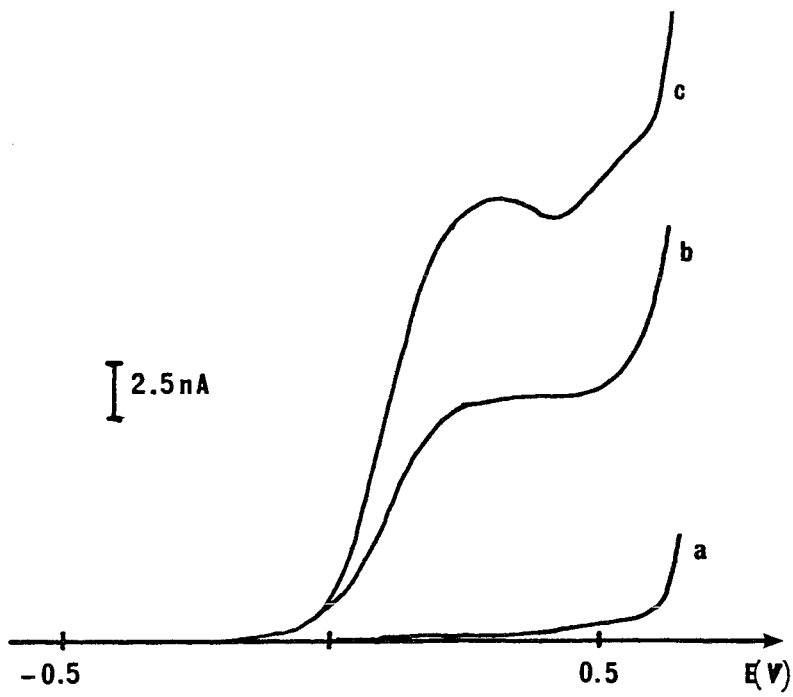


Fig.99 : Tracé anodique de HDEDTP dans CH_2Cl_2 sat.H_2O sur l'UME de Hg, Réf. ECS pont éthanol, avec Bu_4NClO_4 1, 3.10^{-2} M, 50 $mV.s^{-1}$
(a) solvant, (b) HDEDTP 7, 5.10^{-4} M, (c) 1, 45.10^{-3} M

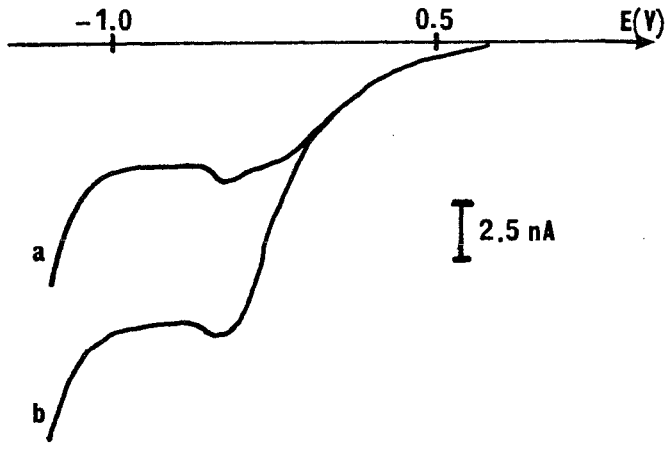


Fig.100 : Tracés cathodiques de HDEDTP dans CH_2Cl_2 sat.H_2O sur l'UME Hg, Réf. ECS pont éthanol, avec Bu_4NClO_4 1, 3.10^{-2} M, 50 $mV.s^{-1}$ (a) HDEDTP 3, 9.10^{-4} M, (b) 7, 6.10^{-4} M

La partie cathodique montre, sans dégazage, la réduction de l'oxygène en présence d'acide à environ -0,60 V/ECS. Cette vague est proportionnelle à la concentration en HDEDTP (Fig.100). Lorsque la solution est désaérée, la réduction de HDEDTP apparaît à -1,50 V/ECS (Fig.101), potentiel proche de celui obtenu à une électrode de mercure classique.

L'absence de la 2ème vague, attendue à +0,70 V/ECS n'est pas pour le moment expliquée. La conception d'une électrode de mercure in situ par réduction de sels mercuriques est en cours. On devrait pouvoir lever ainsi cette ambiguïté. Mais il semble que l'oxygène soit en partie responsable car lorsque la solution est dégazée, il y a de nouveau deux vagues anodiques à E = +0,35 V et E = +0,65 V /ECS (Fig. 101a) dont on explique plus loin les hauteurs respectives.

Les premiers essais d'extraction sont reportés Fig.101. On a extrait Hg^{2+} par HDEDTP en milieu H_2SO_4 7 M [**146**]. Le complexe $Hg(DEDTP)_2$ en phase organique est jaune. On observe un signal cathodique à -0,30 V/ECS, qui n'est pas très bien défini, et l'excès d'acide à -1,50 V/ECS (Fig.101a). En oxydation, on observe deux signaux anodiques à E = +0,35 V et E = +0,65 V /ECS, la deuxième vague étant plus grande que la première (Fig.101a).

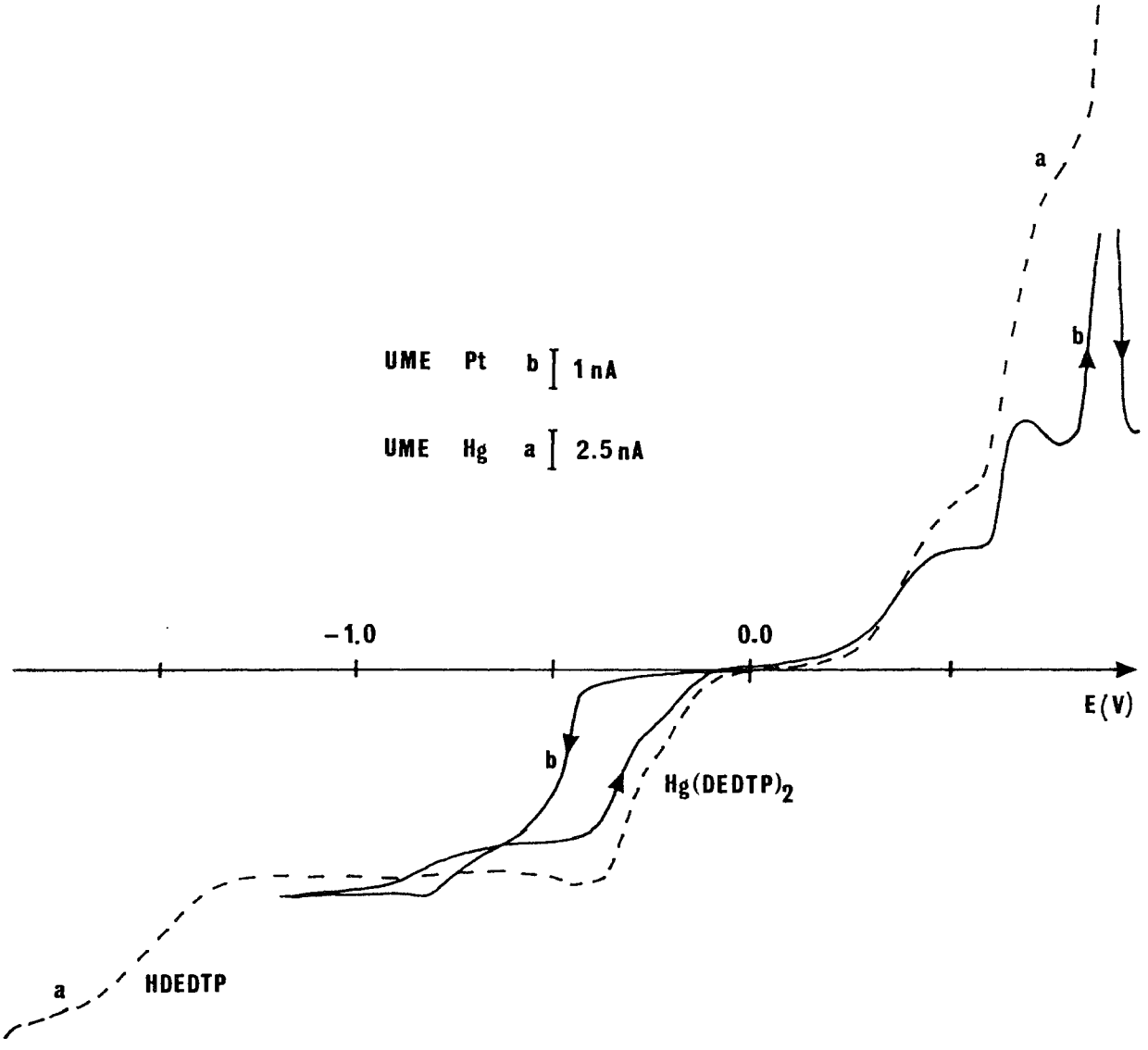


Fig.101 : Extraction de $Hg(NO_3)_2$ 4.10^{-4} M en milieu aqueux 7M par HDEDTP $1{,}5.10^{-3}$ M. Analyse phase organique , ECS pont éthanol $50mV.s^{-1}$, N_2 pdt 15 mn, $Hg(DETDP)_2$ 4.10^{-4} M (si quantitatif), (a) UME Hg/Pt, (b) UME Pt

On observe en effet l'oxydation de Hg^0 en présence de $Hg(DETDP)_2$ produit au niveau de la première vague et contenu en solution. Cette même solution a été analysée avec une UME de Pt (Fig.101b). La courbe aller (des potentiels positifs au potentiels négatifs) en réduction est mal définie du fait du dépôt de mercure à la surface. Par contre au retour, on retrouve exactement la courbe tracée à l'UME de Hg avec en plus la redissolution anodique de Hg à +0,8 V/ECS.

3- Comportement électrochimique du HDEDTP en milieu basique

La manipulation a été faite en traçant dans un premier temps les courbes sur le domaine anodique d'une solution organique de TOA contenant un excès de HDEDTP par rapport à la concentration en amine (Fig.102). La courbe cathodique est ensuite tracée mais elle est mal définie. Par contre en utilisant une nouvelle UME de Hg, une vague de réduction apparaît à -0,8 V /ECS sur une solution dégazée (Fig.102). Le tableau 37 regroupe les différents potentiels des vagues anodiques et cathodiques obtenues pour une solution d'amine protonée et une solution de HDEDTP sur les trois types d'électrode.

$E_{1/2}$ (V) /ECS		UME Pt	Hg tombante	UME Hg
HDEDTP	Oxy.	mal défini	+0,30 /+0,72	+0,10 / — sans dégazage +0,30 / +0,65
	Red.	-0,68	-1, 45	-1,50
$R_3NH^+DEDTP^-$ + HDEDTP	Oxy.	+0,70 / —	-0,15 / +0,35/ +0,75	-0,20 / +0,15 / —
	Red.	-1,4 / -0,55	-2,10 / -1,45	E* = -0,80

Tableau 37 : Potentiels dans CH_2Cl_2 en présence de Bu_4NClO_4 10^{-2} M et avec dégazage (sauf précision), d'une solution de HDEDTP et de TOA en présence d'un excès de HDEDTP

Ce potentiel E* = -0,80 /ECS ne correspond à aucune des vagues précédemment tracées. On peut se poser la question de savoir si l'on ne dispose pas d'une électrode mixte.

Comme sur l'électrode de Hg à goutte tombante, lorsque la solution contient l'espèce $DEDTP^-$ associée à une amine protonée ($R_3NH^+DEDTP^-$), on observe une vague correspondant à l'oxydation du Hg° en présence de $R_3NH^+DEDTP^-$ qui est située à un potentiel inférieur à celui observé avec l'espèce HDEDTP.

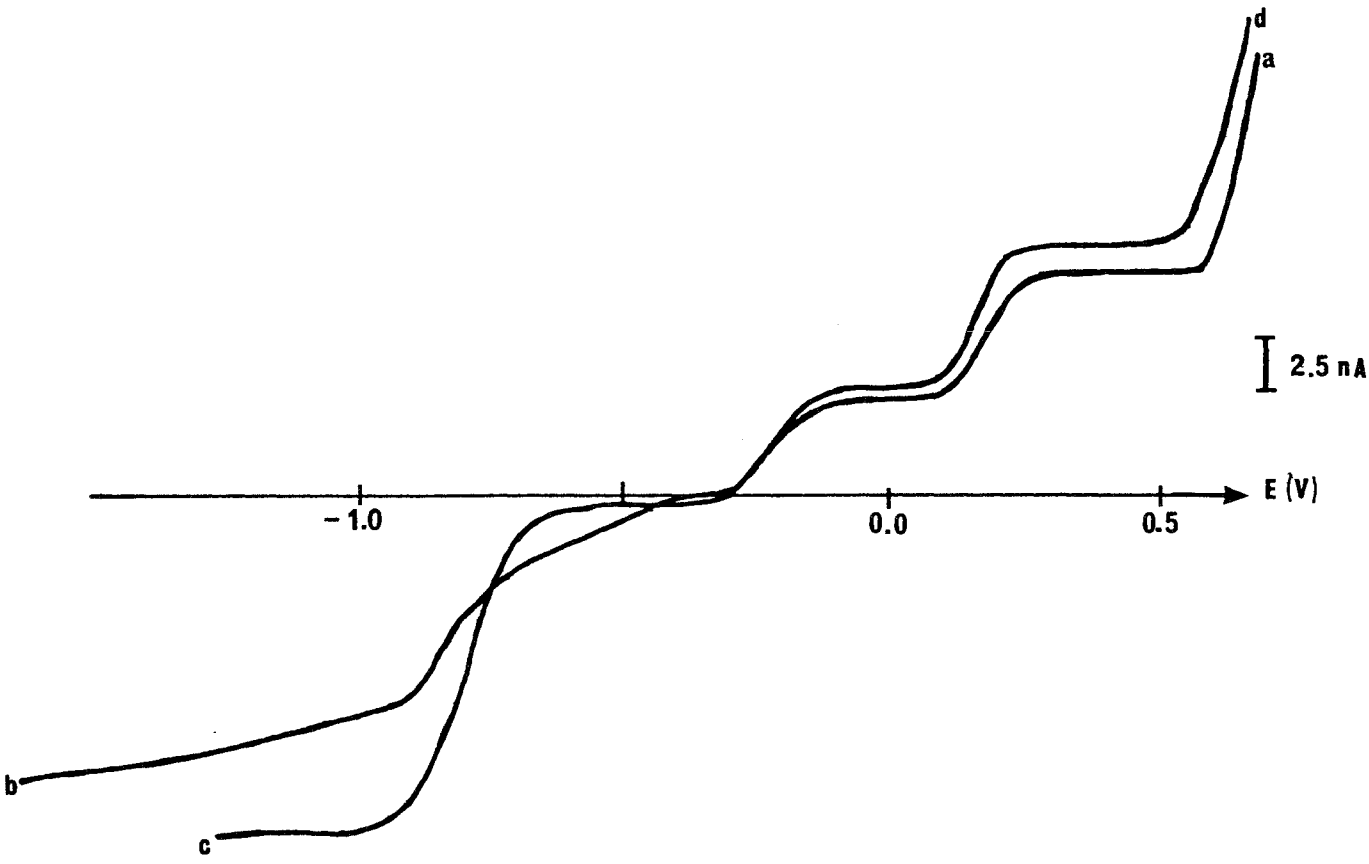


Fig.102 : Tracés anodiques et cathodiques dans CH_2Cl_2 + Bu_4NClO_4 10^{-2} M, N_2 15 mn, ECS pont éthanol, 50 mV/s^{-1}, TOA 4,12.10^{-4} M + HDEDTP 8,45.10^{-4} M, (a) UME1-Oxy, (b) UME1-Red., (c) UME2-Red., (d) UME2-Oxy

Les tracés Fig102 a et d montrent que deux UME de Hg préparées dans les mêmes conditions, ne donnent pas tout à fait des courants limites identiques.

4- III- B- 4- Extraction de Pb^{2+} par le HDEDTP

Il est connu que le Pb^{2+} est extrait quantitativement dans CCl_4 par le HDEDTP à partir de solutions acide ou neutre [**146**]. Le plomb s'extrait sous forme de $Pb(DEDTP)_2$ [**160**].

Il nous a paru intéressant de suivre l'extraction du plomb par HDEDTP en se plaçant en milieu neutre, avec une concentration d'extractant trois fois plus élevée que celle du Pb^{2+} à extraire (respectivement, 9, 7.10^{-4} M et 3, 2.10^{-4} M).

Les phases sont séparées puis Bu_4NClO_4 est introduit comme électrolyte à la concentration 10^{-2} M dans CH_2Cl_2 pour effectuer l'analyse de la solution avec une UME de Pt et par polarographie classique.

* A l'UME de Pt, on observe une vague cathodique située à -1,05 V /ECS que l'on est tenté d'attribuer à la réduction du complexe $Pb(DEDTP)_2$ puisque la courbe de redissolution correspond à l'oxydation du plomb déposé à l'électrode au cours du processus de réduction (Fig.103).

* On devrait s'attendre également à la réduction de l'excès de HDEDTP, cet acide se réduisant en principe à -0,70 V /ECS.

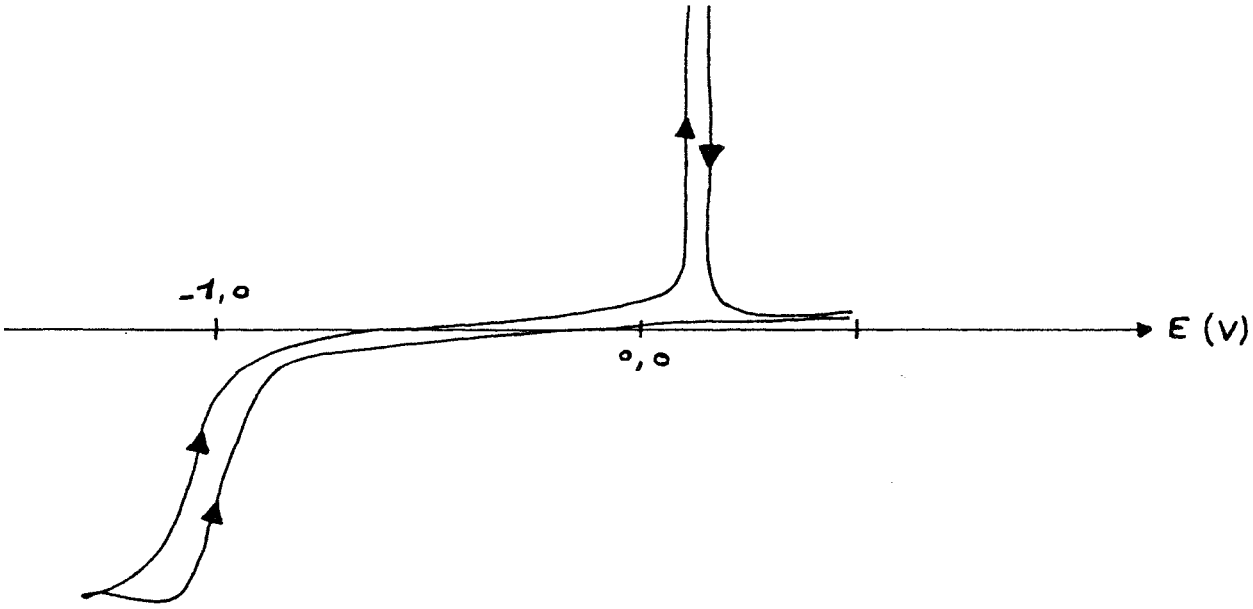


Fig.103 : Manip.1 : Extraction de $Pb(NO_3)_2$ 3, 2.10^{-4} M par une solution de HDEDTP 9, 7.10^{-4}M dans CH_2Cl_2, tracé avec UME Pt ds la phase organique en présence de Bu_4NClO_4 10^{-2} M, Réf. ECS pont éthanol, N_2 15 mn, 20 $mV.s^{-1}$

* Cette même solution est analysée avec une électrode à goutte tombante de mercure (Fig.104). La réduction de $Pb(DEDTP)_2$ est mise en évidence sans ambiguïté à -0,60 V /ECS. Comme dans le cas de l'UME de Pt, l'excès de HDEDTP n'est pas visible en réduction, seul un décrochement (reproductible) est observé au potentiel de réduction de HDEDTP.

La partie anodique donne deux vagues successives aux mêmes potentiels qu'une solution de HDEDTP, correspondant à l'excès d'acide.

Ce que l'on peut préciser avec certitude, c'est que la réaction a eu lieu, même si elle n'est pas quantitative. En effet, HDEDTP $9,7.10^{-4}$ M donnerait un courant limite d'environ 5 µA pour la première vague anodique. Or celui obtenu est de 3 µA, ce qui représente une concentration d'environ $5,8.10^{-4}$ M, c'est-à-dire que seulement

$3{,}9.10^{-4}$ M HDEDTP aurait réagi. Il y aurait donc eu extraction de seulement 61 % de Pb^{2+} dans la phase organique.

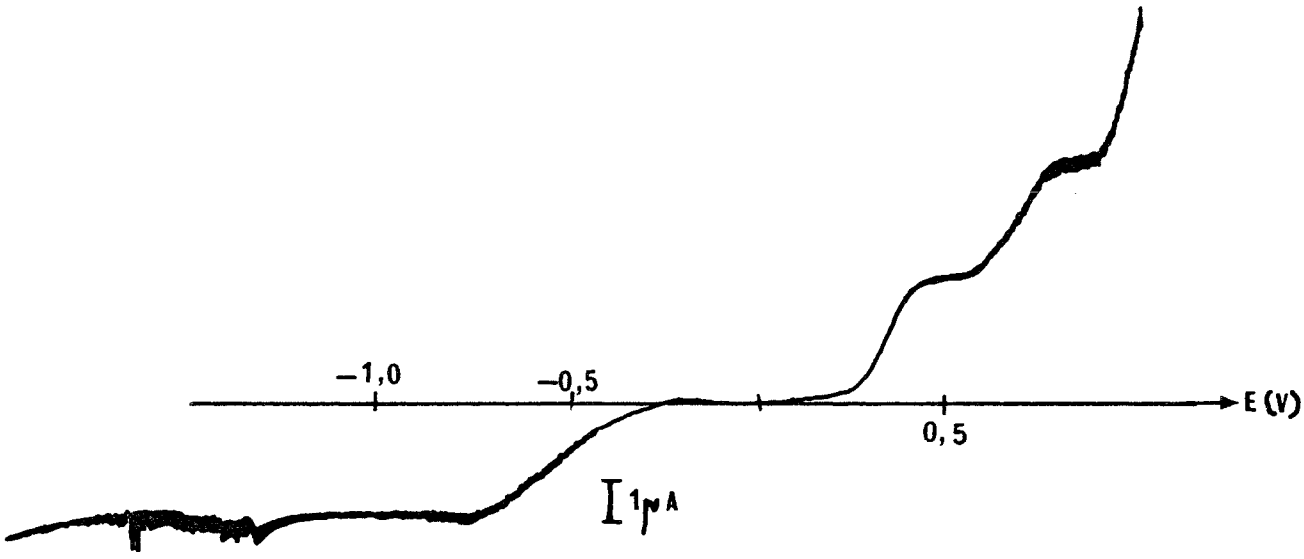


Fig.104 : Manip.1 : Extraction de $Pb(NO_3)_2$ 3, 2.10^{-4} M par une solution de HDEDTP $9{,}7.10^{-4}$M dans CH_2Cl_2, tracé avec élec.Hg tombante ds la phase organique en présence de Bu_4NClO_4 10^{-2} M, Réf. ECS pont éthanol, N_2 15 mn, 2 $mV.s^{-1}$

La Fig.105 représente la même extraction effectuée dans des conditions similaires mais l'analyse de la phase organique après extraction est faite par une UME de Hg et comparée avec une électrode à goutte tombante de Hg.

La partie cathodique tracée avec l'UME de Hg semble difficile à interpréter. Par contre, en oxydation, on peut comparer le courant limite obtenu après extraction avec un tracé i = f(E) d'une solution de HDEDTP de concentration connue. Il donnera, en considérant que la taille de l'UME de Hg est reproductible d'une électrode à l'autre, une estimation de la quantité de HDEDTP qui n'a pas réagit. Les résultats regroupés dans le Tableau 38 montrent que les concentrations obtenues sont proches avec les deux types d'électrode.

	Manip.1 (Fig.103)	**Manip.2 (Fig.104)**	
Type d'électrode	Hg tombante	Hg tombante	UME Hg
(HDEDTP)org ap.ext.	$5, 8.10^{-4}$ M	$6, 3.10^{-4}$ M	$5, 8.10^{-4}$ M
% d'extraction	≈ 61	≈ 56	≈ 64

Tableau 38 : Extraction de Pb^{2+} par le HDEDTP

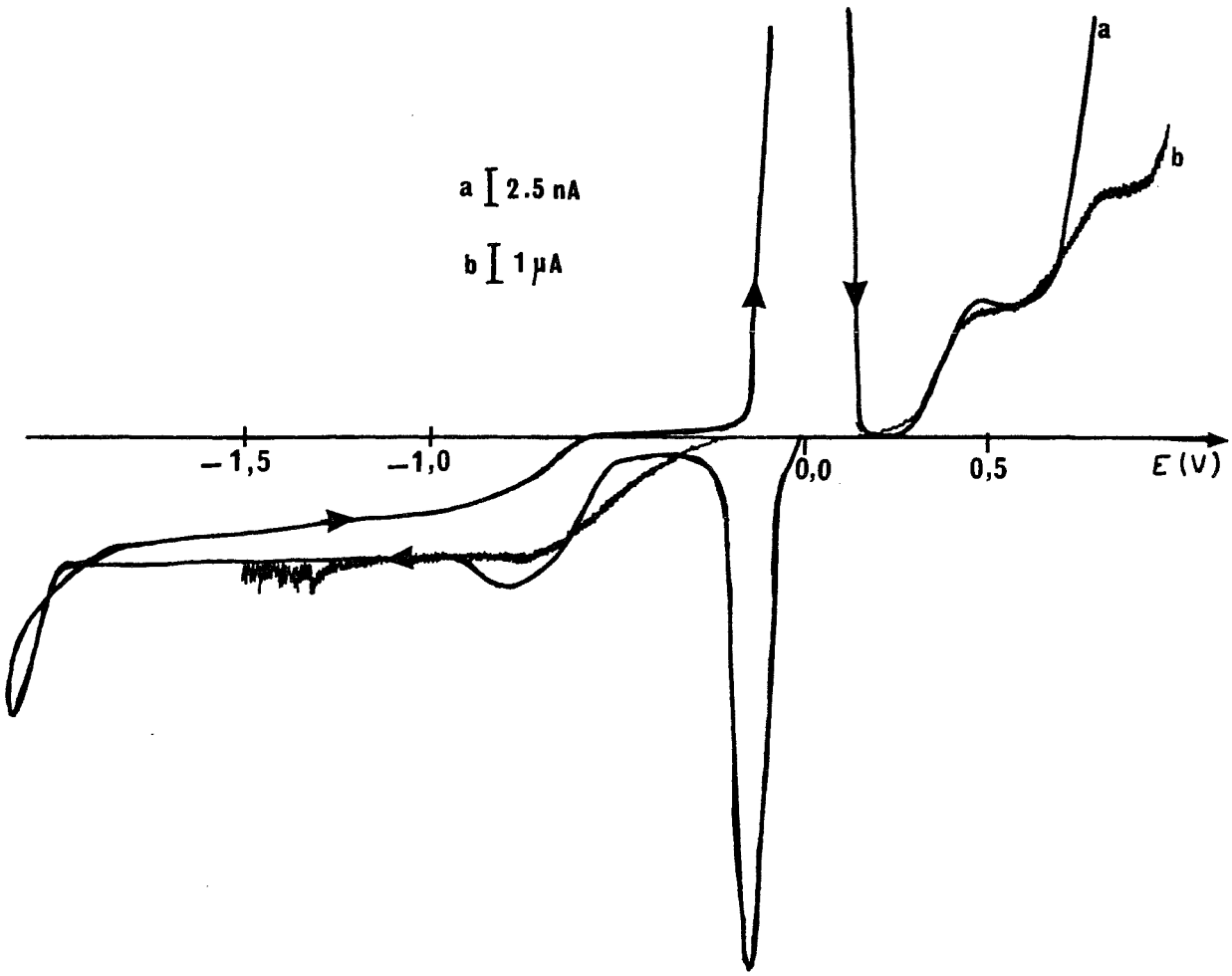
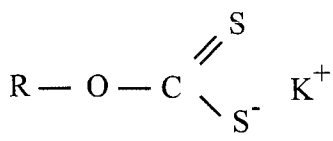


Fig.105 : Manip.2 : Extraction de $Pb(NO_3)_2$ 3, 2.10^{-4} M par une solution de HDEDTP 9, 9.10^{-4}M dans CH_2Cl_2, tracé avec une élec.Hg tombante (2 $mV.s^{-1}$) et une UME de Hg (50 $mV.s^{-1}$) ds la phase organique en présence de Bu_4NClO_4 1, 2.10^{-2} M, Réf. ECS pont éthanol, N_2 15 mn

4- III- C- LES XANTHATES

4- III- C- 1- Introduction

Les xanthates (X^-) :



sont des espèces ioniques qui sont largement utilisées pour la flottation des minerais, la flottation ionique [**161**] et l'extraction liquide-liquide. Ils donnent des complexes stables avec de nombreux ions métalliques (Cu^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}, Pb^{2+}, etc...), qui sont insolubles

dans l'eau mais solubles dans de nombreux solvants organiques [**146**]. Dans la mesure où les xanthates sont électrooxydables dans l'eau [**162, 163**], il est intéressant d'examiner son comportement dans le dichlorométhane.

4- V- C- 2- Les xanthates dans le dichlorométhane

Le xanthate de potassium (KX) étant peu soluble dans CH_2Cl_2, la solution de xanthate de tétrabutylammonium est préparée par extraction liquide-liquide en partant d'une solution aqueuse contenant KX et Bu_4NCl à la même concentration.

Les xanthates donnent une vague anodique à +0,21 V (ECS) qui diminue au cours du temps (Fig.106).

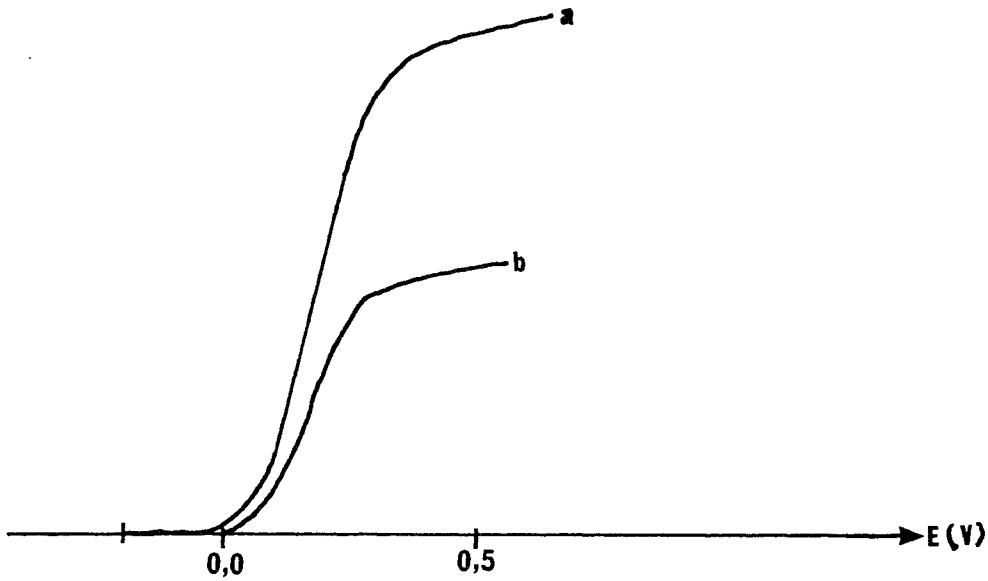


Fig.106 : Tracés voltampérométriques de Bu_4NX dans CH_2Cl_2 sat.H_2O, sans électrolyte support, UME Pt, 20 $mV.s^{-1}$, Réf. ECS pont éthanol, (a) t = 0, (b) t = 1h

Cette instabilité est confirmée par spectrophotométrie (Fig.107) avec la diminution, jusqu'à la disparition d'un pic à 311 nm et l'apparition d'un pic à 276 nm. La bibliographie [**163**] indique que cette dégradation a lieu également dans le chloroforme, mais qu'elle est plus rapide dans le dichlorométhane. La dégradation se produit aussi en milieu anhydre, mais elle est toutefois plus rapide lorsque le solvant est saturé en eau et lorsque les concentrations utilisées sont faibles.

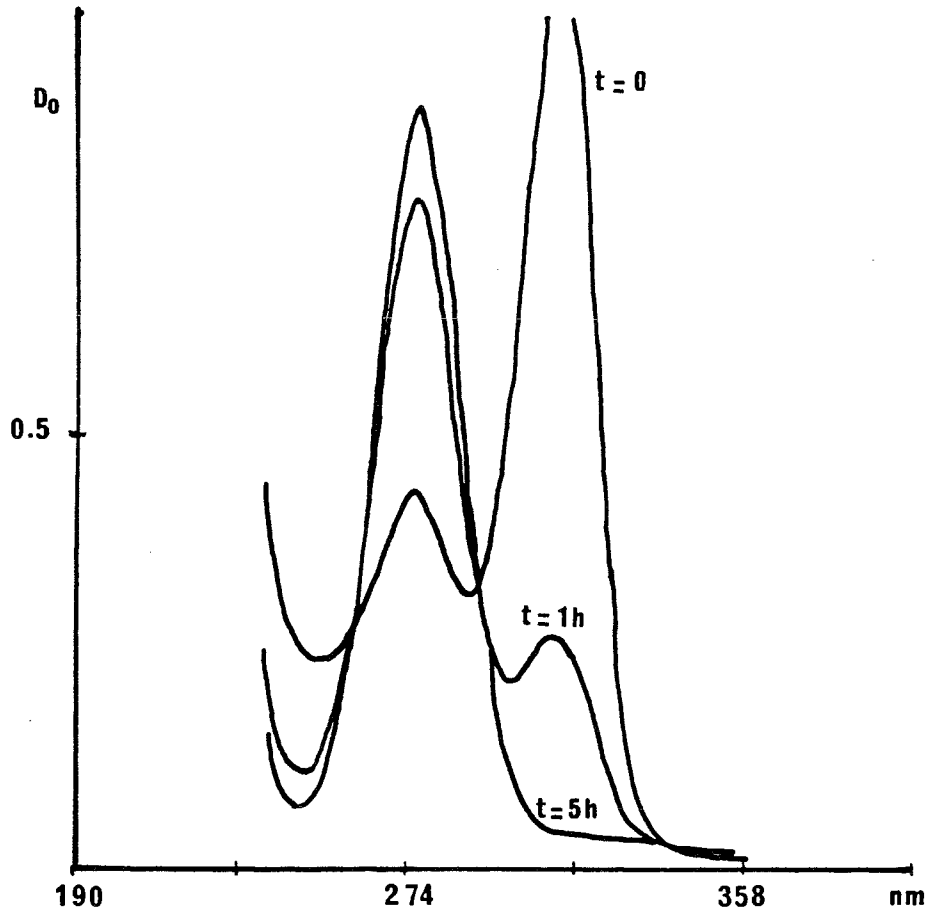


Fig.107 : Spectres UV-visible d'une solution de Bu_4NX dans CH_2Cl_2 sat.H_2O au cours du temps

E. Klein et son équipe [**165**], ont montré que l'acide xanthique possède un pic dont la longueur d'onde (276 nm) est comparable à celle qui apparaît lors de la dégradation du xanthate. Il est donc raisonnable de penser que les xanthates se transforment au cours du temps en acide xanthique ($ROCS_2H$) dans le dichorométhane. Mais aucun signal cathodique ne paraît.

J. Leja [**161**] indique l'hydrolyse de l'ion xanthate:

$$Bu_4N^+ROCS_2^- + H_2O \rightleftharpoons Bu_4N^+OH^- + ROCS_2H$$

Sur une électrode de platine [**163, 164**], le xanthate s'oxyde en diéthyl dixanthogène selon la réaction:

$$2\ C_2H_5OCS_2^- - 2e \rightleftharpoons (C_2H_5OCS_2)_2$$

Sur des électrodes, autre que le platine (or, cuivre), le courant anodique résulte de la formation du dixanthogène ainsi que de la formation du complexe métallique correspondant.

Le xanthate est peut-être stabilisé lorsqu'il est sous forme de complexe. Un essai d'extraction du cobalt a donc été réalisé. La phase organique devient verte, du fait de la présence du complexe. Une diminution de la vague des xanthates se produit mais la quantification de l'extraction du cation ne peut se faire car cette diminution est due non seulement à la complexation des xanthates mais également à leur dégradation et aucune autre vague n'apparaît.

L'analyse par ultramicroélectrochimie des réactions d'extraction par complexation peut donc être envisagée dans le dichlorométhane. L'étude a été effectuée uniquement en présence d'électrolyte, les espèces étudiées étant très peu dissociées. Même si tous les phénomènes au niveau de l'UME de Hg ne sont pas clairs, ce type d'électrode peut être utilisé pour ce genre de réactions et demande à être largement développée, elle évite, en particulier les dépôts métalliques.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

L'étude des effets de migration sur le transport des espèces Cu^{2+} et Cu^{+} dans les mélanges eau-acétonitrile nous a permis de confirmer les hypothèses simplificatrices basées sur l'égalité des mobilités absolues et sur la nécessité de prendre en compte la contribution des espèces formées au cours de l'électrolyse dans le transport du courant. Les résultats sont proches de ceux obtenus par Amatore dans le cas où les contre-ions sont monovalents. Le modèle que nous présentons a l'avantage de pouvoir être appliqué dans les cas les plus généraux : systèmes complexes, charge polyvalente des contre-ions, espèces insolubles.

L'analyse du comportement du système global Cu^{2+} / Cu(0) dans l'acétonitrile a été étudié en considérant deux hypothèses. La première prenant en compte la participation du Cu^{+} dans le transport du courant par migration, la seconde considérant que le Cu^{+} reste au niveau de l'électrode. Le changement de nature de l'UME de platine entre les deux systèmes par suite du dépôt de cuivre métal ne permet pas de retenir l'une de ces deux théories.

L'étude de polyoxydants chargés comme le chlorure de viologène lèvera cette ambiguïté.

L'exaltation apparente du signal des iodures par la présence du ferrocène s'interprète également en tenant compte de l'égalité des mobilités absolues. On confirme la possibilité d'accroître considérablement la réponse d'une espèce électroactive à l'état de trace par l'ajout d'une espèce électroactive non chargée en forte concentration.

Les études menées dans le dichlorométhane montrent sans ambiguïté l'apport considérable de l'ultramicroélectrochimie pour analyser les réactions dans les milieux très résistants.

Le premier résultat intéressant est de pouvoir analyser les réactions en absence d'électrolyte. Il est important de constater que malgré la présence de paires d'ions en forte concentration, les phénomènes de migration observés sont identiques à ceux décrits dans l'acétonitrile ou le DMSO. Ils s'interprètent cependant différemment puisque nous attribuons aux paires d'ions électroactives un rôle d'exaltation de la migration des ions libres existant en très faible concentration.

La bonne corrélation entre les résultats spectrophotométriques et ultramicroélectrochimiques au niveau de l'extraction des iodures d'ammonium quaternaire constitue un deuxième résultat important. On voit qu'il est possible

d'évaluer par électrochimie, directement dans la phase organique, les coefficients de partage, les constantes de dissociation ionique des paires d'ions, les effets de masse et les réactions de compétition.

Il est clairement démontré qu'il est possible de mettre en évidence l'extraction d'une paire d'ions non électroactive en phase organique en équilibre avec une phase aqueuse très chargée en ions, soit en examinant le redressement du voltampérogramme d'une espèce comme le ferrocène, soit en suivant l'évolution du rapport des deux courants limites correspondant à l'oxydation des iodures ou à la réduction de l'iode. Nous avons également mis en évidence la nécessité de prendre en compte les effets de migration lorsque l'on examine les réactions de compétition.

De même, nous avons démontré qu'il est possible d'exalter la réponse ampérométrique d'une espèce chargée à l'état de trace comme I^-, initialement présente dans l'eau, et extraite sous forme de paires d'ions $Bu_4N^+I^-$, en introduisant dans la phase organique une espèce moléculaire en forte concentration telle que le ferrocène.

Le caractère électroactif des espèces picrate a été montré et permet, comme dans le cas de l'iodure, de comparer les données spectrophotométriques et électrochimiques. Pour le moment, la concordance n'est pas tout à fait satisfaisante probablement car nous avons opéré avec des concentrations trop faibles. Il n'est pas non plus exclu que des phénomènes d'adsorption faussent en partie les résultats. Une approche plus systématique, en utilisant des UME de différente nature, est en cours et devrait permettre de conclure rapidement.

L'absence d'effet sur les courants limites d'espèces dissoutes a permis d'apprécier la force de l'acide picrique. De même, nous avons pu montrer la différence de comportement électrochimique des iodures et des picrates lorsqu'ils sont associés à des ammoniums quaternaires ou à des amines protonées : dans le premier cas, les paires d'ions sont suffisamment dissociées (même si elles le sont très peu) pour que les chutes ohmiques restent faibles alors que dans le second cas, elles sont sensiblement plus associées par suite du phénomène d'hétéroconjugaison par liaisons hydrogène entre BH^+ et I^- ou Pic^-.

L'analyse du comportement électrochimique de l'acide diéthyldithiophosphorique (HDEDTP) qui est un extractant puissant des métaux lourds par complexation, a permis de mettre en évidence, à l'UME de platine, le caractère acide faible de ce composé et ses propriétés réductrices qui sont sensiblement renforcées en présence d'amine.

L'analyse polarographique classique en présence d'une forte concentration d'électrolyte nous révèle l'existence des complexes $Hg(DEDTP)^{+}ClO_4^{-}$ et $Hg(DEDTP)_2$. L'analyse en milieu basique permet de démontrer l'accroissement attendu du pouvoir complexant de la molécule soufrée. Les premiers voltampérogrammes tracés à une UME de mercure montrent qu'il est possible d'utiliser ce type d'électrode pour analyser les réactions et non plus seulement pour réaliser des titrages par redissolution anodique. Il est probable que les différences observées avec les courbes polarographiques soient liées à une oxydation par l'air de l'UME de mercure au cours de sa préparation dans l'eau. La réalisation de cette électrode dans le dichlorométhane devrait améliorer les résultats actuels.

Compte tenu des résultats acquis, il nous semble intéressant de poursuivre ces recherches en vue d'analyser des réactions de partage dans des solvants de plus faible constante diélectrique en utilisant des électrodes de plus petite surface.

Il nous semble également intéressant d'appliquer cette technique pour étudier des réactions d'intérêt industriel comme celles qui entrent dans le procédé PUREX et qui engagent le tributylphosphate comme solvant. A cet égard, l'optimisation de l'UME de mercure est une étape essentielle. Le fait d'envisager des UME comme capteur pour le suivi des réactions de partage d'intérêt industriel mérite, à notre avis, une certaine attention.

Il est également important de poursuivre les études engagées sur les réactions de partage par paires d'ions, notamment au niveau de l'analyse des médicaments, et d'examiner l'influence des réactions secondaires comme la dimérisation ou la dissociation des paires d'ions dans la phase organique en particulier lorsque l'on utilise les amines à longue chaîne comme extractant.

ANNEXE

PARTIE EXPERIMENTALE

I- APPAREILLAGE

1- Mesures volampérométriques

Un montage classique à trois électrodes est utilisé dans une cage de Faraday.

a) L'électrode de travail est soit :

* une ultramicroélectrode de platine :
  - Tacussel MEPT 10 de 10,7 µm de rayon apparent dans CH_2Cl_2 et dans H_2O
  - Tacussel MEPT 10 de 5 µm de rayon apparent dans CH_3CN
  - EGG - G 0225 de 0,6 µm de rayon apparent dans CH_3CN.

* une électrode à goutte stationnaire de mercure :
  - EG&G model 303 A dans CH_3CN
  - Electrode de Kémula, Metrohm (Réf. 6.0335.000) dans CH_2Cl_2.

* une électrode à goutte tombante de mercure (capillaire metrohm, longueur 20 mm, diamètre 4,5 mm).

b) La contre électrode est un fil de platine de 2 mm de diamètre et de 6,2 cm de longueur (Metrohm).

c) L'électrode de référence est une électrode aqueuse au calomel saturé (Metrohm); Elle est utilisée en phase organique avec un pont contenant de l'éthanol et en phase aqueuse avec un pont contenant de l'eau.

Toutes les mesures ont été réalisées avec un analyseur polarographique Model 174 A (EG&G PAR) relié à une table traçante X-Y BD 90 (Kipp & Zonen).

2- Mesures spectrophotométriques

Elles sont réalisées dans une cellule en quartz avec un spectrophotomètre Beckman DU-7.

3- Mesures conductimétriques

Elle sont réalisées avec une électrode Tacussel et un conductimètre Metrohm 660.

II- REACTIFS

Tous les réactifs sont utilisés sans purification préalable, l'eau est distillée et déminéralisée (Milli Q - Millipore Corporation).

Les solvants sont des produits SDS :

* acétonitrile : qualité purex pour analyses
* dichlorométhane : qualité purex pour analyses, stabilisé à l'amylène

R_4NI, Bu_4NBr, R_4NHSO_4, I_2, HPic sont des produits Fluka de qualité Puriss.

Fc et Bu_4NClO_4, Hex_4NClO_4, $NaClO_4$ sont également des produits Fluka mais de qualité Purum.

La trioctylamine et l'acide diéthyldithiophosphorique sont des produits Merck (pour synthèse).

Le xanthate de sodium ou de potassium est d'origine Hoechst.

100ml de tampon phosphate (pH = 7,5) sont préparés à partir de 40,9 ml de NaOH 0,1 M (Merk) et 50 ml de dihydrogénophosphate de potassium 0,1 M.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

1 Trémillon B., "Electrochimie analytique et réactions en solution", Tome 1, Ed. Masson (1993).

2 Trémillon B., "Electrochimie analytique et réactions en solution", Tome 2, Ed. Masson (1993)

3 A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications", Masson, 1983, p.35

4 J.O'M. Bockris etA.K.N. Reddy, "Modern electrochemistry", 2 vol., Plenum Press (1970)

5 G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, "Les réactions électrochimiques", Masson (1959)

6 G. Milazzo, "Electrochimie, bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes", Tome 1, Dunod Paris (1969)

7 R.M. Wightman, D.O. Wipf, "Voltammetry at ultramicroelectrodes", dans "Electrochemical chemistry", A.J. Bard Ed., vol.15, Marcel Dekker, New York (1989)

8 M. A. Dayton, A.G. Ewing and R.M. Wightman, "Response of microvoltammetric electrodes to homogeneous catalytic and slow heterogeneous charge-transfert reactions", Anal. Chem., 52, 14 (1980) 2392.

9 R.M. Wightman, "Microvoltammetric electrodes", Anal. Chem., 53, 9 (1981) 1125 A.

10 B.R. Scharifker, "Microelectrode techniques in electrochemistry", dans "Modern aspects of electrochemistry", n° 22, p.467 J.O. Bockris, B.E. Conway and R.E. White, Ed. Plenum press., New York, 1992.

11 M. Fleishmann, S. Pons, D.R. Rolison, P.P. Schmidt, "Ultramicroelecrodes", Datatech Systems, INC, Morgantan, N.C., 1987

12 Bindra P., Brown A.P., Fleischmann M., and Pletcher D., "The determination of the kinetics of very fast electrode reactions by means of a quasi-steady state method : the mercurous ion-mercury system Part. 1 : Theory", J. Electroanal. Chem., 58 (1975) 31

13 Bindra P., Brown A.P., Fleischmann M., and Pletcher D., "The determination of the kinetics of very fast electrode reactions by means of a quasi-steady state method : the mercurous ion-mercury system Part. 2 : Experimental results", J. Electroanal. Chem., .58 (1975) 39

14 M. Lavallee, O. Schamme, N. Herbert Editeurs, "Intracellular glass microelectrodes", John Willey & Sons Inc., N.Y., 1969

15 J.L. Ponchon, R. Cespuglio, F. Gonon, M. Jouvet and J.F. Pujol, "Normal pluse polarography with carbon fiber electrodes for in vitro and in vivo determination of catecholamines", Anal. Chem., 51, 9 (1979) 1483.

16 J.F. Cassidy and M.B. Foley, "Microelectrodes-potential invaders", Chem.in Britain, (1993) 764

17 M.M. Correira Dos Santos and M.L. Simoes Gonçalves, "Determination of stability constants using a mercury microelectrode and steady state voltammetry, Electroanal. Acta, 37 (1992) 1413.

18 S. Dong and G. Che, "The application of an ultramicroelectrode in homogeneous catalytique reactions— Part.I. General characteristic of a homogeneous catalytic

reaction at an ultramocroelectrode with arbitrary geometry under steady state", Electrochim. Acta, 37 (1992) 2587

19 S. Dong and G. Che, "The application of an ultramicroelectrode in homogeneous catalytique reactions— Part.II. Theory of quasi-first and second-order homogeneous catalytic reactions", Electrochim. Acta 37 (1992) 2695

20 S. Dong and G. Che, "The application of an ultramicroelectrode in homogeneous catalytique reactions— Part.III. The condition for quasi-first and second-order homogeneous catalytic reactions at ultramicrodisk electrodes in the steady state", Electrochim. Acta 37 (1992) 2695

21 J.O. Howell, and R.M. Wightman, "Ultrafast voltammetry of anthracene and 9,10-diphenylanthracene", J. Phys. Chem., 88 (1984) 3915.

22 J.O. Howell, J.M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R.M. Wightman and J.K. Kochi, "Electron transfer from aromatic hydrocarbons and their π-complexes with metals. Comparison of the standard oxidation potentials and vertical ionization potentials", J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3968.

23 J.A. del Pozo, A Costa-Garcia, P. Tunon-Blanco, "Novel mercury-coated carbon fibre voltammetric detector for use in adsorptive stripping flow analysis", Anal. Chim. Acta 289 (1994) 169.

24 M.V. Mirkin, F-R.F. Fan and A.J. Bard, "Scanning electrochemical microscopy. Part 13. Evaluation of the tip shapes of nanometer size microelectrodes", J. Electranal. Chem. 328 (1992) 47

25 A.J. Bard, F-R.F. Fan, D.T. Pierce, P.R. Unwin, D.O. Wipf and F. Zhou, "Chemical imaging of surfaces with the scanning electrochemical microscope", Science, 254 (1991) 68

26 A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications", Masson, 1983, p.35

27 Ref. 26, p.174

28 Ref. 2, p.70-79

29 J.O. Howell and R.M. Wightmann, "Ultrafast voltammetry and voltammetry in highly resistive solutions with microvoltammetric electrodes", Anal. Chem. 56 (1984) 524

30 Ref.26, p.321

31 Ref.26, p.157

32 Ref.7, p.282

33 Y. Saito, "A theorical study on the diffusion current at the stationnary electrodes of circular and narrow band types", Review of Polarography of Japon, 15 (1968) 177

34 J.O. Howell and R.M. Wightman, "Ultrafast voltammettry and voltammetry in highly resistive solutions with microvoltammetric electrodes", Anal. Chem., 56 (1984) 524

35 C. Piatnicki, Thèse de doctorat, 1993,Université de Nancy I, "Electrochimie analytique en absence d'électrolyte indifférent. Transport de matière lors de la réduction des acides à une ultramicroélectrode"

36 Ref.36, p.102

37 K.B. Oldham, "Theory of microelectrode voltammetry with little electrolyte", J. Electroanal.Chem., 250 (1988) 1

38 S. Bruckenstein, "Ohmic potential drop at electrodes exhibiting steady-state diffusion currents", Anal. Chem. 59 (1987) 2098

39 L. Geng, A.G. Ewing, J.C. Jennigan and R.W. Murray, "Electrochemical reactions of solutes and of electroactive polymer film in low dielectric media : toluene and heptane", Anal. Chem., 58 (1986) 852

40 L. Geng, and R.W. Murray, "Oxidative microelectrode voltammetry of tetraphenylporphyrin and copper tetraphenylporphyrin in toluene solvent" Inorg. Chem. 25 (1986) 3115.

41 P. Lines and D. Parker, "Voltammery in benzene and chlorobenzene. The behaviour of ions of aromatic compounds in nonpolar media", Acta Chem. Scand. Ser. B31, (1977) 369

42 Ref.26, p.12

43 S.A. Schuette, R.L. McCreery, "Square wave voltammetry on platinum microdisk electrodes using synchronous demodulation", J. Electranal.Chem., 191 (1985) 329

44 R.S. Robinson and P.L. McCreery, "Submicrosecond spectrelectrochemistry applied to chlorpromazine cation radical charge transfer reactions" J. Electroanal. Chem., 182 (1985) 61

45 A.M. Bond, K.B. Oldham, and C.G. Zoski, "Steady-state voltammetry", Anal. Chim. Acta, 216 (1989) 177-230 (p.203, 204)

46 Ref.35, p.14

47 J. Heyrovsky and M. Bures, "Polarographic studies with the droppeing mercury Kathode.-Part LXII- An increase of the sensitivity in the determination of the alkali metals", Coll. Czech. Chem. Commun., 8 (1936) 446

47bis J. Lingane, I.M. Kolthoff, "Fundamental studies with the dropping mercury electrode. II The migration current", J. Am. Soc., 61 (1939) 1045

48 Ref.26, p.164

49 I.M. Kolthoff, J.J. Lingane, "Electrolysis withthe dropping-Hg electrode and Heyrovsky's polarographic method of chemical analysis", Chem.Rev., 24 (1939) 1

50 M. Perdicakis, C. Piatnicki et J. Bessière, "Proton reduction at a platinum ultramicroelectrode: the effect of supporting electrolyte on the limiting current", J. Chim. Phys., 89 (1992) 2067

51 C. Amatore, B. Fosset, J. Bartelt, M.R. Deakin and R.M. Wightman, "Electrochemical kinetics at microelectrodes. Part V. Migration effets on steady or quasi-steady-state voltammograms, J. Electroanal. Chem. 256 (1988) 255

52 J.C. Myland and K.B. Oldham, "General theory of steady-state voltammetry", J. Electroanal. Chem., 347 (1993) 49

53 Z. Stojek, M. Ciszkowska and J. Oteryoung, "Self-enhancement of voltammetric waves of weak acids in the absence of supporting electrolyte", Anal. Chem., 66 (1994) 1507

54 B. Benzakour, thèse Nancy I, 1993, "Ultramicroélectrochimie analytique : étude des phénomènes de transport de matière lors des réactions électrochimiques. Application aux réactions engageant des étapes successives"

55 L. Alders, "liquid-liquid extraction. Theory and laboratory practice", 1959, Elsevier publishing company

56 G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook, "Solvent extraction. Principles and aplications to process metallurgy", Part.I, 1984, Elsevier

57 G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook, "Solvent extraction. Principles and apllications to process metallurgy", Part.II, 1984, Elsevier

58 Y. Marcus and A.S. Kertes, "Ion exchange and solvent extraction of metal complexes", 1969, Wiley-Interscience

59 M. Makosza, A. Patchornik and D. Seebach, "Modern synthetic methods 1976, N, printed by Sauerlander, AG, Aarau

60 W.E. Keller, "Compendium of phase-transfer reactions and related synthetic methods, 1979, Fluka AG, CH-9470 Buchs

61 A. Brändström, "Preparative ion pair extraction", 1974, Apotekarsocienteten/Hässle Läkemedel

62 G. Schill, "Phot-ometric determination of amines and quaternary ammonium compounds with bromothymol blue. Part 4. Extraction constants and calculation of extraction conditions", Acta Pharm. Suec., 2 (1965) 13-45

63 A.G. Hernandez, P.N. Gutierrez and J. Thomas, J.An. Real. Acad. Farm. ,50 (1984) 115-124

64 T.J. Sakai, "Application of thermochromism in spectrophotometric analysis: selective determination of berberine in pharmaceuticals by solvent extraction", Pharm. Sci., 68 (1979) 875

65 V.D. Gupta and H.B. German, "Selection of best pH range for extraction of amine-bromthymol blue complexes", Pharm. Sci., 62 (1973) 311

66 Z.L. Chang, V.E. Papendick, "Simple and rapid determination of a new pharmaceutical active amine hydrochloride", Pharm. Sci., 65 (1976) 1543

67 Y.H. Mohammed, F.F. Cantwell, "Two-phase photometric ion-pair titration of drugs and surfactants", Anal. Chem. 52 (1980) 553

68 R. Otson, and D.T. Williams, "Evaluation of a liquid-liquid extraction technique for water pollutants", J. Chromato., 212 (1981) 187.

69 S. Strenström, "Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part.IV Phosporic and nitric mixtures", Hydrometallurgy, 22 (1989) 159

70 Weissberger, "Technics of organic chemistry", vol. VII organic solvents, Interscience, London, p.192 et 409, (1955)

71 G. Charlot et B. Trémillon, "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", 1963, Gauthier-villars Ed.

72 J.T. Denison et J.B. Ramsey, "Free energy, enthalpy an entropy of dissociation of perchlorate in ethylene chloride and ethylidene chloride", J.Am. Chem. Soc., 77, (1955) 2655

73 W.R. Gilkerson, "Application of free-volume theory to ion-pair dissociation constants", J. Chem. Phys., 25 (1956) 1199

74 K. Gustavii, G. Schill, "Determination of amines and quaternary ammonium ions as complexes with picrate. Part.1. Constants needed in the calculation of extraction conditions", Acta Pharm. Suecica 3 (1966) 241

75 K. Gustavii, G. Schill, "Determination of amines and quaternary ammonium ions as complexes with picrate. Part.2 Disturbances by foreign anions", Acta Pharm. Suecica 3 (1966) 259

76 K. Gustavii, G. Schill, "Determination of amines and quaternary ammonium ions as complexes with picrate. Part.3 Relation between extraction constants and the nature of the cation and of the organic phase", Acta Pharm. Suecica 3 (1967) 233

77 J. Bessière, "Prévision des réactions en milieu peu dissociant. Réactions acide-base dans l'acide trifluoroacétique", Thèse Paris, 1969

78 O. Popovych and R. P.T. Tomkins, "Nonaqueous Solution Chemistry", A Wiley-Interscience Publication, 1981, p. 39

79 Fluka Chemie AG

80 M.E. Peover, "Study of organic molecular complexes by polarography", Proc. Chem. Soc., (1963) 167

81 M.E. Peover, "Polarographic study of some aromatic molecular complexes", Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 417

82 M.E. Peover and B.S. White, "The formation of the superoxide ion by electrolysis of oxygene in aprotic solvents", Chem. Communication, 10 (1965) 183

83 D. Coutagne, "Electrochimie dans le dichlorométhane. I-Généralités, électrode de références, domaines d'électroactivité", Bull. Soc. Fr., n°5, (1971) 1940

84 K.M. Kadish, T Malinski and H. Ledon, "Electrochemistry of (TPP)Mo(O)(OCH_3) and (TPP)Mo(O) in dichloromethane", Inorg. Chem., 21 (1980) 2982

85 A.M. Bond, T.L.E. Henderson, D.R. Mann, W. Thormann and C.G. Zoski, Anal. Chem., 60 (1988) 1878, "Fast Electron transfer rate for the oxidation of ferrocene in acetonitrile or dichloromethane at platinum disk ultramicroelectrodes"

86 A.B. Bond, R. Colton and D.R. Mann, "Electrochemical investigation of kinetic and thermodynamic aspects of oxidation and reduction of mononuclear and binuclear rhoduim dithiocarbamate and diselenocarbamate complexes, Inorg. Chem., 28 (1989) 54

87 Y. Zhang, C.D. Baer, C. Camaioni-Neto, P. O'Brien and D.A. Sweigart, "Steady state voltammetry with micrélectrodes: determination of heterogeneous charge-transfert rate canstant for metalloporphyrin complexes", Inorg. Chem., 30 (1991) 1685

88 A.M. Bond, S.W. Feldberg, H.B. Greenhill, P.J. Mahon, R. Colton and T. Whyte, "Instrumental, theoretical, and experimental aspects of determining thermodynamic and kinetic parameters from steady-state and non-steady-state cyclic voltammetry at microelectrodes in hight-resistance solvents: Application to the fac/mer-$[Cr(CO)_3(\eta^3\text{-}Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2)]_{+/0}$ square reaction scheme in dichloromethane", Anal. Chem., 64 (1992) 1014

89 F. Röhrscheid, A.L. Blach, and R.H. Holm, "Potential electron transfer complexes of the [M-O4] type: synthesis and properties of complexes derived from pyrocatechol and tetra chloropyrocatechol", Inorg.Chem., 5 (1966) 1542

90 J.B. Headridge, Electrochemical techniques for inorganic chemist, Academic press, London (1969)

91 D. Coutagne, "Le solvant dichlorométhane: ses propriètés électrochimiques et son comportement conductimétrique et acidobasique.", thèse Grenoble 1973.

92 H. Strehlow dans J.J. Lagowski (Ed), "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", Vol.1, Academic press, New York, 1966, Chap.4, p.129

93 Réf.6 p.48

94 Réf.35, p.52

95 B. Lomaglio, "Etude théorique des transport de matière dans les milieux très peu ionisés, en vue de l'étude ultramicroélectrochimique des milieux naturels", DEA de Chimie et physicochimie moléculaire, Nancy I (1994).

96 S. Daniele, and G.A. Mazzocchin, "Stripping analysis at mercury-microelecrodes in absence of supporting electrolyte", Anal. Chim. Acta, 273 (1993) 3

98 C. Barraque, J. Vedel et B. Tremillon, "Solvatation coefficients of ions in water-organic mixtures. Evaluation by means of the ferrocene-ferricinium couple", Anal. Chim. Acta, 46 (1969) 263

99 J. Desbarres, "Iodometry in acetonitrile", Bull. Soc. Chim. France, (1961) 502

100 I.M. Kolthoff et J.F. Cotetzee, "Polarography in acétonitrile. (II) Metal ions which have comparable polarographicproperties in acetonitrile and in water - anodic waves- voltammetry at rotated platinum electrode", J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 1852

101 R. Alexander, E.C.F. Ko, Y.C. Mac et A.J.Parker, "Solvation of ions. (XI) Solubility products and instability constants in water, MeOH, formamide, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, acetonitrile and hexamethylphosphoroustriamide", J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 3703

102 L.L. Miller, E. P. Kujawa et C.B. Campbell, "Iodination with electrolytically generated iodine", J. Am. Chem. Soc., 92 (1970), 2821

103 F.G.K. Baucke, R. Bertram et K. Cruse, "Iodide-iodine systeme in acetonitrile. Evaluation of standard thermodynamic data on the association $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$ from potebtiometric measurements at 25 and 50°", J. Electroanal. Chem., 32 (1971) 247

104 A.J. Arivia, M.C. Giordano et J.J. Podesta, "Kinetics and mecanisms of electrochemical reacton on platinum with solutions of iodine-sodium-iodide in dimmethylsulfoxide", Electrochim. Acta, 14 (1969) 389

105 J. Courtot- Coupez et M.M. l'Her, "Stability o iodine-iodide complexes in propylène carbonate", C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 266 (1968) 1286

106 K.J. Hanson, C.W. Tobias, "Electrochemistry of iodine in propylene carboate. I Cyclic voltammetry monitoring by optical spectroscopy", J. Electrochem. Soc., 134, 9 (1987) 2204

107 K.J. Hanson, M.J. Matlosz, C.W. Tobias et J. Newmpan, "Electrochemistry of iodine in propylene carboate. I Theorical model", J. Electrochem. Soc., 134, 9 (1987) 2204

108 P. Cerrai, P. Guisti, G. Guerra, and M. Tricoli, "Electroinitiated cationic polymerizations. I. Electrolysis of tetrabutylammonium salts in chlorinated organic solvents", Eur. Polym. J. 10 (12) (1974) 1195

109 Réf.54, p.74

110 Réf.54, p.86

111 Réf.54, p.92

112 Réf.54, p.97

113 Handbook of physical properties

114 Réf.71, p.65 et 440

115 Réf.71, p.377

116 Réf.71, p.386

117 Réf.71, p.189

118 Réf.71, p.205

119 "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", A.J. Bard Ed., vol.XI p.241-275 et vol.XIII p.77-126

120 R. Pasturaud, thèse Nancy I (1995)

121 R. Modin and G. Schill, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.1. Ions pairs of quaternary ammonium ions with organic anions", Acta Pharm. Suecica, 4 (1967) 301

122 K.O. Borg, R. Modin and G. Schill, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.2. Purification of the reagent", Acta Pharm. Suecica, 5 (1968) 299

123 R. Modin and A. Telly, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.3. Ions pairs between quaternary ammonium ions and carboxylic acids and phenol", Acta Pharm. Suecica, 5 (1968) 311

124 K.O. Borg, and G. Schill, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.4. Ions pairs of 5,5-disubstituted barbiturates with quaternary ammonium ions", Acta Pharm. Suecica, 5 (1968) 323

125 K.O. Borg, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.5.Determination of anions by extraction as ion pairs with a fluorescent cation", Acta Pharm. Suecica, 6 (1969) 425

126 R. Modin and G. Schill, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.6. Principles for determination of extractin constants", Acta Pharm. Suecica, 7 (1970) 585

127 R. Modin, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.7. Extraction of ionizable organic compounds with ion-pairing and adduct-forming agents", Acta Pharm. Suecica, 8 (1971) 509

128 R. Modin and M. Johansson, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.8. Extraction of aminophenols and aminoalcohols by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid", Acta Pharm. Suecica, 8 (1971) 561

129 R. Modin and S. Bäck, "Quantitative determinations by ion-pair extraction. Part.10. Extraction of picrate ion pairs into polar organic solvents", Acta Pharm. Suecica, 8 (1971) 585

130 K.R. Czerwinski, C.D. Kacher, K.E. Gregorich, T.M. Hamilton, N.J. Hannink, B.A. Kadkhodayan, S.A. Kreek; D.M. Lee, M.J. Nurmia, A. Türler, G.T. Seaborg and D.C. Hoffman, "Solution chemistry of element 104: Part I. Liquid-liquid extractions with triisooctylamine", Radiochi. Acta, 64 (1994) 23

131 K.R. Czerwinski, C.D. Kacher, K.E. Gregorich, T.M. Hamilton, N.J. Hannink, B.A. Kadkhodayan, S.A. Kreek; D.M. Lee, M.J. Nurmia, A. Türler, G.T. Seaborg and D.C. Hoffman, "Solution chemistry of element 104: Part II. Liquid-liquid extractions with tributylphosphate", Radiochi. Acta, 64 (1994) 29

132 P. Padmaja, N. Balasubramanian and T.V. Ramakrishna, "Chemical enhancement method for the determination of mercury by spectrophotometry after iodide extraction", Talanta, 41, 2 (1994) 255

133 M. Puttemens, L. Dryon and D.L.Massart, "Extraction of water-soluble acid dyes by ion-pair formation with tri-n-octylamine", Anal. Chim. Acta, 113 (1980) 307

134 A. Chatterjee and S. Basu, "Liquid-liquid extraction of vanadium (IV) with adipate and adogen-464", Anal. Chim. Acta, 248 (1991) 507

135 S.V. Mashkina, R.F. Gareev, N.A. Ilakhovich, and G.K. Budnikov, "Use of low-melting aromatic amines for the extraction and voltammetric determination of platinum and palladium", J. Anal. Chem., 48, 9 (1993) 1053

136 J-M. Lo and J-D. Lee, "Dithiocarbamate extraction and Au(III) back extraction for determination of mercury in water and biological samples by anodic stripping voltammetry", Anal. Chem., 66 (1994) 1242

137 "Documentation of the threshold limit values for substances in workroom air with supplements for those substances added or changed since 1971", 3rd

Edition, 1971, 1977, American conference of governmental industrial hygienists, Cincinnati, OH, p.53, 171

138 I.S. Chen, C.-S.J. Shen and A.J. Sheppard,"Comparison of methylene chloride and chloroform for the extraction of fats from food products", J. Am. Oil. Chem. Soc. 58, 5 (1981) 599

139 A.M. Bond, R. Colton, D. Dakternieks, K.W. Hanck, and M. Svestka, "Investigation of reduction and exchange reactions of mercury (II) phosphine complexes at mercury electrodes in dichlorométhane", Inorg. Chem. 22 (1983) 236

140 A.N. Koskinen, "Liquid-liquid distribution of diphenylthiocarbozone between aqueous solution and dichloromethane", Finn. Chem. Lett., 2 (1985) 29

141 A.N. Koskinen, "Liquid-liquid distribution of zinc and cadmium complexes of diphenylthiocarbozone between aqueous solution and dichloromethane", Finn. Chem. Lett., 6 (1985) 242

142 Y. Inoue, K. Nakagawa and T. Hakushi, "Solvent isotope effect in ion pair extraction of aqueous lanthanoid (III) picrates with a crown ether", J. Chem. Soc. Dalton trans., (1993) 1333

143 Y. Takeda and C. Takagi, "Solvent effects on extraction of sodium picrates with 15-crown-5. The determinationof ion pair formation constant of crown ether-metal salt 1:1:1 complex in water", Bull.Chem. Soc. Jpn., 67 (1994) 56

144 M.J. Del Nozal, J.L. Bernal, P. Marinero and A. Pampliega, "Extraction procedures for the HPLC determination of 5-fluorouracil in biological samples", J. Liq. Chromato., 17, 7 (1994) 1621

145 L. Mignano, M. Perdicakis and J. Bessière, "Ultramicroelectrode study without deliberately added electrolyte: application to the analysis of liquid-liquid extraction processes in dichloromethane" Anal.Chim. Acta, 305 (1995) 137-145

146 A.K. De, S.M. Khopkar, R.A. Chalmers, "Solvents extraction of metals", p.201, 1970, V.N.R. company

147 Bizot J., Trémillon B., "Extraction du chlorure d'uranyl par la tri-n-octylamine", Bull. Soc. (1959) 122

148 L. Nyhlolm, and G. Wikmark, "Microelectrodes for anodic stripping voltammetry prepared by heat sealing thin fibres or wires in a polypropylene matrix", Anal. Chim. Acta, 257 (1992) 7

149 M. A. Malone, A.C Garcia, P.T Blanco and M. R. Smyth, "Phase-selective alternating current adsorptive stripping voltammetry of aminopterin on a mercury thin film carbon fibre ultramicroelectrode, Analyst, 118 (1993) 649

150 T.R. Coperland, J.H. Christie, R.A. Osteryoung and R.K. Skogerboe, "Analytical applications of pulsed voltammetric stripping at thin film mercury electrodes", Anal. Chem. 45, 13, (1973) 2171

151 M. Wojciechowski and, J. Balcerzak, "Square-wave anodic stripping voltammetry of lead and cadmium at cylindrical graphite fiber microelectrodes with in situ plated mercury films", Anal. Chim. Acta, 249 (1991) 433

152 J. Wang, J.Lu, B. Tian and C.Yarnitzky, "Screen-printed ultramicroelectrode arrays for on-site strpping measurements of trace metals", J. Electroanal.Chem., 361 (1993) 77

153 J.S. Feinberg and J. Bowyer, "Heavy metal determination and speciation: anodic stripping voltammetry employing microelectrodes", Microchem. J., 47 (1993) 72

154 J. Peng, W. Jin, "Anodic stripping voltammetric determination of trace of lead in micro-samples with a mercury ultramicroelctrode", Anal. Chim. Acta, 264 (1992) 213

155 R.R. De Vitre, M-L. Tercier, M. Tsacopoulos and J. Buffle, "Preparation and properties of a mercury-plated iridium-based microelectrode", Anal. Chim. Acta, 249 (1991) 419

156 S.P. Kounaves and W. Deng, "Analytical utility of the iridium-based mercury ultramicroelectrode with square-wave anodic stripping voltammetry", Anal. Chem., 65 (1993) 375

157 P. Krasinski and Z. Galus, "The application of mercury hemispherical ultramicroelectrodes to the study of very concentrated amalgams. Diffusion coefficients of thallium", J. Electroanal. Chem., 346 (1993) 135

158 S. P. Kounaves and W. Deng, "An iridium based mercury ultramicroelectrode fabrication and characterization", J. Electroanal. Chem. 301 (1991) 77

159 W. Jin and J. Peng, "Adsorption voltammetry at a mercury ultramicroelectrode", J. Electroanal. Chem., 345 (1993) 433

160 Bussev A.I., and Ivanyutin M., Tr. Komis. po Analit. Khim. Akad. Nauk SSSR 11 (1960) 172

161 J. Leja, "Surface chemistry of froth flotation", Plenum press, New York, (1982)

162 R. Woods, "The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relation to the mecanisme of mineral flotation.", J. Phys. Chem. 75, 3, (1971) 354

163 R. Woods, "The anodic oxidation of ethylxanthate on metal and galena electrodes.", 25, (1972) 2329

164 N.P. Finkelstein, G.V. Fazakerly, National institute formetallurgy, research report n°340

165 E. Klein, J.K. Bosarge and I. Norman, "Spectrophotometric determination of fast xanthate decomposition kinetics", J. Phys. Chem., Ithaca, 64 (1960), p1666

166 G. Schwedt, Atlas de poche des méthodes d'analyse, Ed. Médecine-Sciences Flammarion, p.83

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES NANCY 1

Nom : **MIGNANO**

Prénom : **Lydie**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en CHIMIE & ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 10 JUIL. 1995 - n° 301

Le Président de l'Université

J.P. FINANCE

3C-F9

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ - NANCY 1
24-30, rue Lionnois B.P.3069 54013 Nancy cedex
Tél : 83 32 81 81 Fax : 83 32 95 90
Adresse électronique : _____ @presn1.u-nancy.fr

RESUME

Nous avons montré que l'ultramicroélectrochimie permet l'analyse non perturbatric (en absence d'électrolyte support) de la phase organique et de la phase aqueuse lors des processus d'extraction liquide-liquide entre l'eau et le dichlorométhane. Pour les iodures et les picrates d'ammonium quaternaire, qui sont extractibles par formation de paires d'ions, les constantes d'extraction et de dissociation de ces dernières ont pu être déterminées. Les résultats correspondent aux données bibliographiques calculées à partir de mesures spectrophotométriques.

L'extraction de Pb^{2+} et de Hg^{2+} après complexation par le diéthyldithiophosphate a également été étudié in situ par ultramicroélectrochimie.

Avant d'envisager ces réactions d'extraction, l'analyse du comportement électrochimique des systèmes $Cu^{2+}/Cu^{+}/Cu^{0}$, $I^{-}/I_3^{-}/I_2$ et de $(NO_2)_3C_6H_2O^{-}$ ont permis de proposer un modèle théorique concernant le transport de matière en absence d'électrolyte en milieu peu dissociant. En effet, si l'addition d'un électrolyte indifférent dans le dichlorométhane se traduit par des phénomènes analogues à ceux obtenus en milieu dissociant (acétonitrile), leur interprétation est différente puisque l'on attribue aux paires d'ions électroactives le rôle d'exalter le signal ampérométrique des ions libres.

Les effets d'exaltation des courants de migration des ions par une espèce électriquement neutre ont également été quantifiés dans l'acétonitrile et le dichlorométhane.

Mots clés : électrochimie, ultramicroélectrode, acétonitrile, dichlorométhane, extraction liquide-liquide, effet de migration, cuivre, iode, iodure, picrate, acide diéthyldithiophosphorique.