

## IV. 2. Polarographie

Le principe de la polarographie consiste à tracer des courbes voltampérométriques d'une solution en utilisant une micro-électrode à goutte de mercure. Voltampérométrie revient à parler des courbes intensité-potentiel  $i = f(E)$ . Donc toujours ici deux électrodes et un circuit électrique avec un potentiomètre (on peut aussi avoir des montages à trois électrodes). Dans le circuit électrique, on a un milliaampère-mètre ( $\mu A$ ), un millivoltmètre (V) car les courants qui passent dans le circuit ne sont pas très élevés puisque l'on cherche à faire une microélectrolyse. Ce circuit est alimenté par une pile et l'épèce de ressort montre que c'est un potentiomètre variable. Le polarogramme est l'exploitation des courbes intensité-potentiel. On a appris que lorsque l'on augmentait le courant, l'intensité augmentait, mais il faut savoir qu'il y a toujours des impuretés dans les solutions donc on a toujours au début un courant résiduel. Ensuite on a formation d'une goutte qui tombe et ainsi de suite, donc on obtient un tracé en zigzag et l'on trace le courant moyen (courbe).

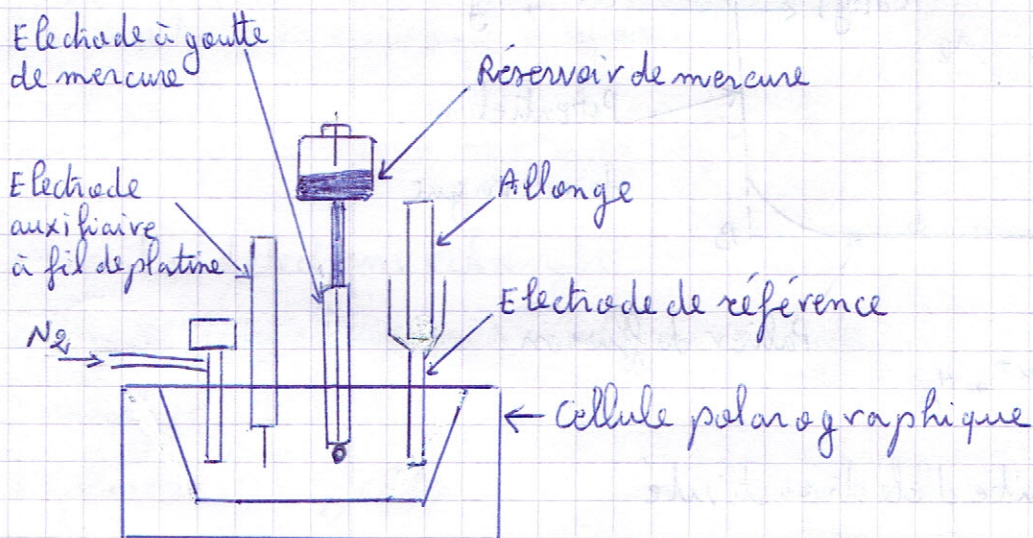


figure . Montage polarographique



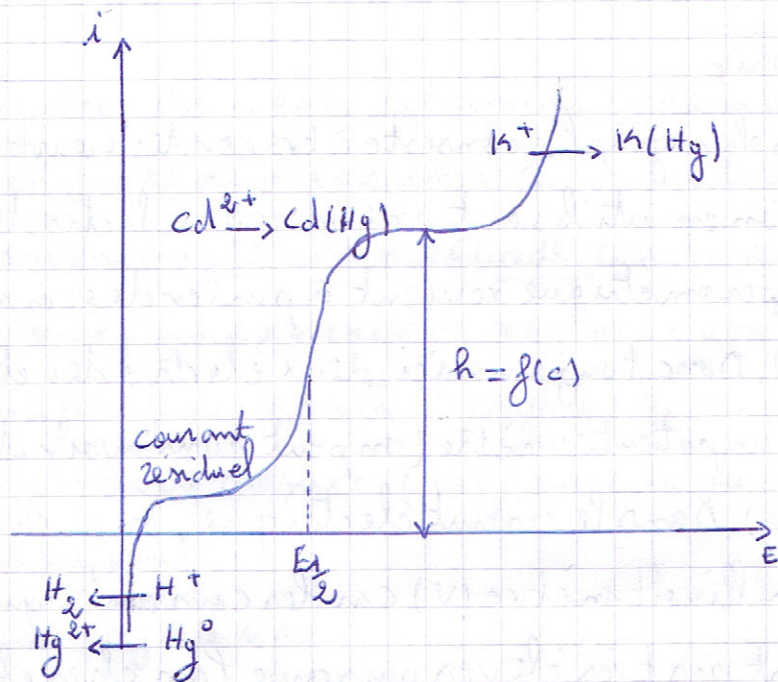
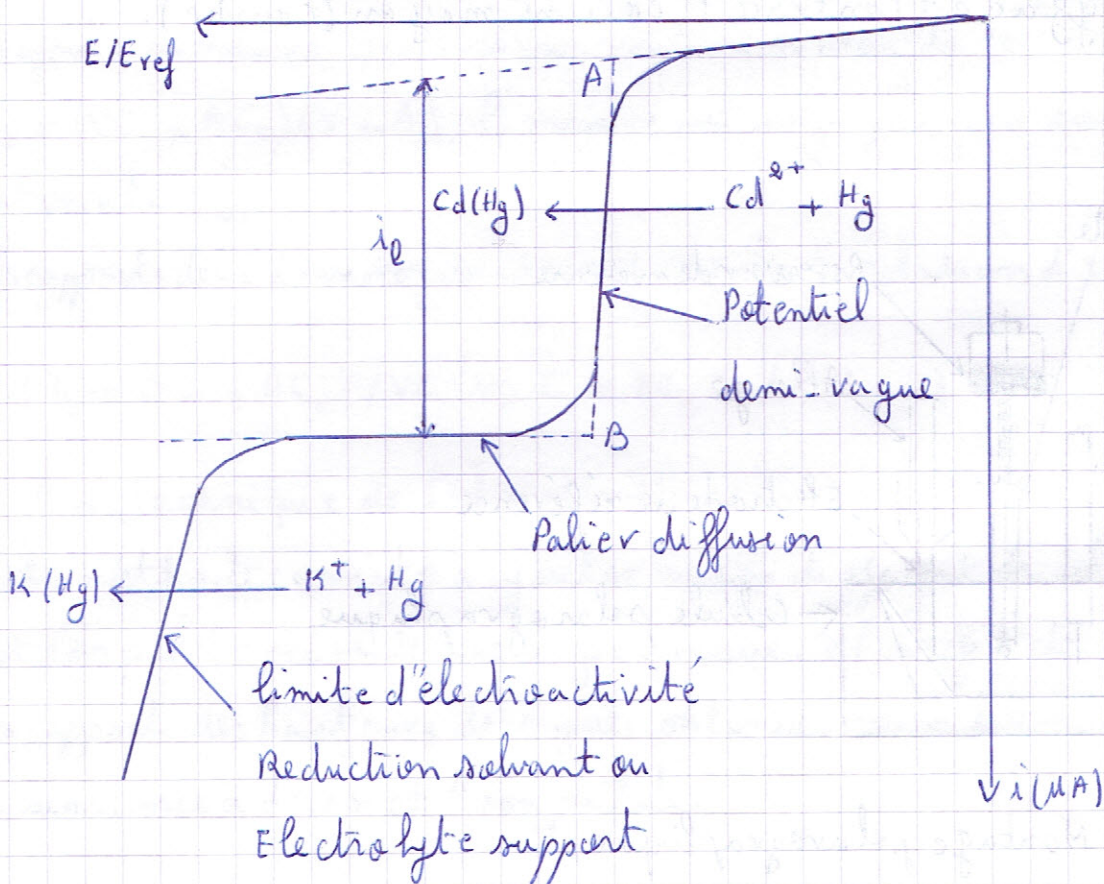


figure : polarogramme

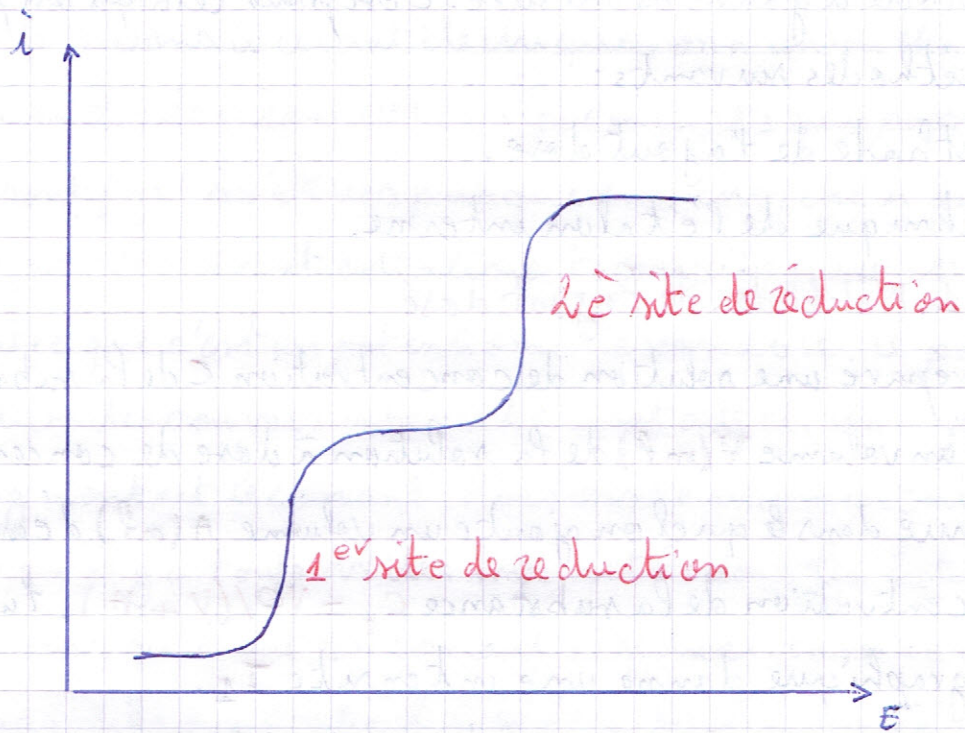
Le polarogramme peut être caractérisé par le potentiel de  $\frac{1}{2}$  vague, et l'on a la hauteur ( $h$ ) qui est proportionnelle à la concentration. Donc pour faire les dosages, on pourra faire une courbe étalon, cela veut dire que l'on pourra avoir une idée de la concentration de la substance à doser par rapport à la hauteur du palier ( $h$ ).





Les substances desables par polarographiques sont les cations minéraux, mais aussi on peut polarographier des substances organiques.

Certaines substances organiques auront plusieurs sites de réduction dans la molécule qui donneront des tracés avec plusieurs sites de réduction, cela permet de voir quel est le comportement de certaines molécules.



L'intensité du courant moyen est déterminée par l'équation d'ILKOVIC. On va se servir de la loi de Fick, en tenant compte de la surface de l'électrode et du temps de vie de la goutte pour obtenir finalement l'intensité  $i_d$  du courant moyen.

$$i_d = 607 \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot D_0^{1/2} \cdot z^{1/2} \cdot C_s$$

$n$ : nombre d'électrons échangés.

$m$ : masse de Hg en mg qui s'écoule par seconde.

$C_s$ : mmole/l

$z$ : période de la goutte.

On arrive au fait que l'intensité du courant moyen est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive.



À partir de la hauteur des vagues déterminées dans les deux mesures successives, il est facile de déterminer la concentration de la substance à doser. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que le composé à doser peut contenir de nombreux ions non électroactifs qui vont modifier les propriétés physiques de la solution et de l'électrode à goutte de mesure. C'est pour cela qu'on procède à l'une des deux méthodes suivantes :

1. méthode de l'ajout dosé.
2. technique de l'étalon interne.

#### IV.2.1. Méthode de l'ajout dosé

- On prépare une solution de concentration  $C$  de la substance à doser.

- Soit un volume  $V$  (ml) de la solution à doser de concentration  $C$  inconnue dans le quel on ajoute un volume  $A$  (ml) d'eau distillée dont la concentration de la substance  $C_s = VC / (V + A)$ , la mesure polarographique donne une intensité  $I_1$ .

- A un volume  $V$  (ml) de la solution à doser de concentration  $C$  inconnue on ajoute un volume  $A$  (ml) d'une solution étalon de concentration  $C_e$ .

$C_s = (VC + AC_e) / (V + A)$ , la mesure polarographique donne une intensité  $I_2$ .

Les rapports des intensités de courant d'après la relation d'ILKOVIĆ.

$$I_2 / I_1 = (VC + AC_e) / VC \Rightarrow C = AC_e I_1 / V(I_2 - I_1)$$

#### IV.2.2. Technique de l'étalon interne.

Cette méthode consiste à ajouter un ion différent de celui qu'on veut, cet ion pilote présente une vague connue. Il suffit de déterminer les rapports des hauteurs de vagues obtenues respectivement pour la substance à doser et l'ion pilote.



D'après **ILKOVIC** le rapport des intensités de courant de diffusion est égale au rapport des coefficients de diffusion  $D_A, D_B$  à la puissance  $\frac{1}{2}$  de ces deux ions.

Si les concentrations et le nombre d'électrons sont égaux.

$$I_A/I_B = D_A^{1/2}/D_B^{1/2} = K_{AB}$$

soit les concentrations  $C_A$  et  $C_B$  les concentrations de A et B.

$$I_A/I_B = (D_A^{1/2}/D_B^{1/2}) \frac{C_A}{C_B} = K_{AB} (C_A/C_B)$$

Donc, il est possible de déterminer la constante relative  $K_{AB}$  correspondant au rapport des coefficients de diffusion grâce à deux mesures d'intensités sur deux solutions de chaque ion à concentration connue.

Si, dans une solution de composé B de concentration inconnue  $C_B$ , on ajoute le composé A à une concentration connue  $C_A$ . On enregistre les deux vagues sur le même polarogramme.

Le rapport des intensités est directement proportionnel au rapport des concentrations.

$$C_B = K_{AB} C_A I_B / I_A$$

Remarque

Les résultats donnés par cette méthode sont excellents à condition que les deux vagues soient suffisamment différents.