

2810412013

ELECTROCHIMIE

I. Introduction

(Pas de contact direct) électrode = $\frac{1}{2}$ cellule

Un processus électrochimique est l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface électrochimique* formée par la mise en contact d'une électrode (conducteur électronique) avec un électrolyte (cond. conducteur ionique).

* Différents types d'électrodes

Électrode de référence

- l'électrode à hydrogène
- " (Ag / AgCl)
- " (Hg₂, Cl₂)

Électrodes de mesure (indicateur)

- (Sélectives ou spécifiques)
- électrode redox (métallique)
- Membrane sélective.

II. Électrodes de référence:

l'électrode de référence est une demi-cellule dont le potentiel E_{ref} , exactement connu et constant est indépendant de la [C] de l'analyte et de tout autre ion présent dans la solution étudiée.

• L'électrode de référence est capable de garder un potentiel constant quel que soit le courant qui les traverse.

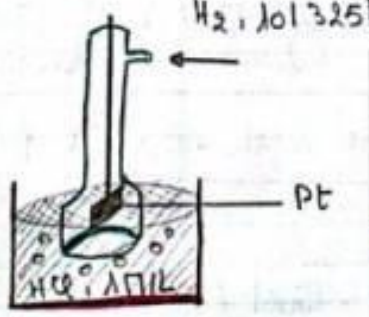
(A) - Électrode Standard à hydrogène ESH:

l'ESA est l'électrode étalon primaire (toutes les autres électrodes de référence sont étalonnées par l'ESH).

l'ESH est constituée d'un fil de platine situé à l'intérieur d'un tube dans lequel passe un courant d'hydrogène, H₂ (1 atm) plongé dans une solution contenant des ions H⁺ dont l'a_{H⁺} = 1

Inconvénient:

Difficulté de préparer la surface (Platine Platine)
contrôle difficile de l'a_{H⁺} et P_{H₂}

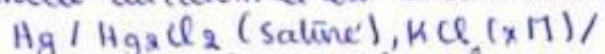


(B) - Électrode de ref. au Calomel

le calomel: chlorure mercurique Hg₂Cl₂ & peu s.
l'électrode au calomel est composée de mercure métallique « Hg » en contact en contact avec du calomel « Hg₂Cl₂ » qui est en eq avec une solution de KCl de [C] connue

g^o B^o
rioche

une électrode au calomel est schématisée par:



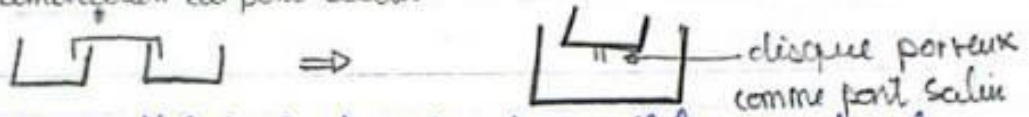
x = [Cl⁻]_M du KCl

* ≠ types d'électrodes au calomel:

Électrode au calomel	[KCl] _M	Potentiel / ESH (Valt, 25°C)
⊕ au calomel satine' (Fcs)	46	0,2444
⊕ au C. dis-molaire	0,1	0,2824
⊕ au C. m-olaire	1	0,3358

* schéma d'une électrode au calomel: /

élimination du pont salin



une pip

la réaction d'électrode dans les demi-cellules au calomel



10ml

rouvett

* le potentiel à l'électrode est imposé par la concentration des ions chlorures.

E de Nernst E = E° + $\frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$

Cl⁻ ni OK ni nd → intervient car il participe à la réaction

le la

• Avantages: très facile à préparer [Cl⁻] ne change pas s'il y a évaporation.

• Inconvénients: à haute température la solubilité de KCl ↑, le potentiel d'électrode diminue (à 35°C, 0,237V)

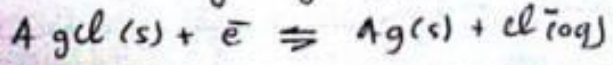
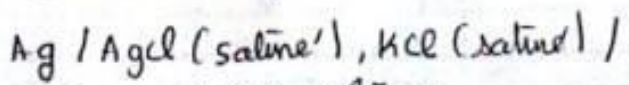
• Remarque: électrode au calomel contenant KCl non satine' sont moins dépendants de la température (mais s'évaporent)

⊖ - Électrode de référence Argent / chlorure d'argent la plus constante.

• l'électrode est composée d'un fil d'argent (Ag) recouvert d'un film d'AgCl, immergé dans une solution de chlorure de potassium KCl de [Cl⁻] connue.

• le potentiel de cette électrode vaut +0,199V par rapport à l'ESH à 25°C.

elle est schématisée par:



ION DE L
des
er

* Schema d'une electrode de references.

- le Potentiel de l'electrode Ag/AgCl depend de $[Cl^-]$.
- les electrodes Ag/AgCl les plus concentrees sont (selon la $[KCl]$) 3,3M, saturée.
- l'electrode Ag/AgCl contenant KCl non saturée sont moins sensibles aux variations de la temperature $> 60^\circ C$ (mais s'evaporent).

* Par rapport a l'electrode au Calomel:

- avantage: utilisable a plus hautes temperatures
- inconvenient: calomelation due de la jonction entre l'electrode et la solution par formation de complexes insolubles d'argent (Ag^+ est plus reactif que le mercure).

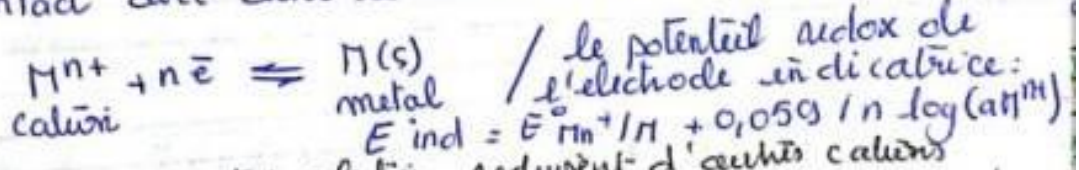
III - Electrodes indicatrices ou specifiques:

Electrodes sensibles au changement de la concentration ou de l'activite d'une espece ionique (analyte a doser).

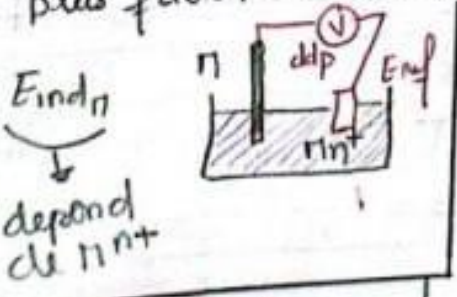
- Electrodes indicatrices metalliques.
- " " a membranes.
- " " a gaz.
- " " a metabolites ou a enzymes.

(A) - E. indicatrices metalliques:

(A) - E. de premiere espece: Electrode d'un metal en contact avec une solution contenant son cation M^{n+} .

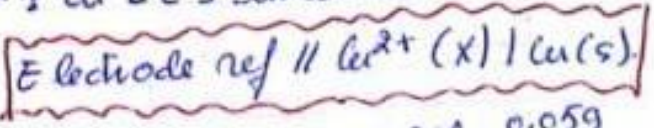


elle ne sont pas tres selectives: reduisent d'autres cations plus facilement reductibles (dosage de cuivre (II) en presence d'Ag(I)).



E_{ind} depend de M^{n+}

* Exemple: l'electrode de cuivre immergee dans une solution contenant des Cu^{2+} de $[C]$ inconnue (X).



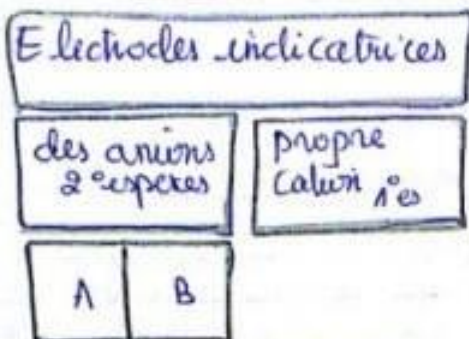
$E_{ind} = 0,341 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]$

connaître M^{n+} par comparaison a une...

$ddp = E_{ind} - E_{ref}$

l'électrode indicatrice de cuivre pour la mesure de la concentration de cuivre dans une solution.

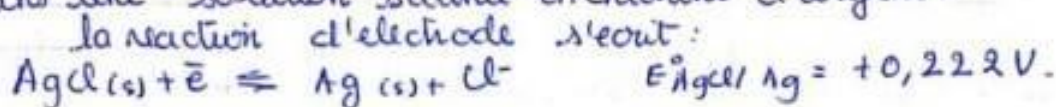
② - Électrodes de deuxième espèce



Ⓐ - anions formant avec le cation des précipités peu solubles.

Ⓑ - " " complexes stables.

* Exemple 1 le potentiel d'une électrode d'Ag dépend de manière reproductible à la [Cl⁻] en chlorure dans une solution saturée en chlorure d'argent.

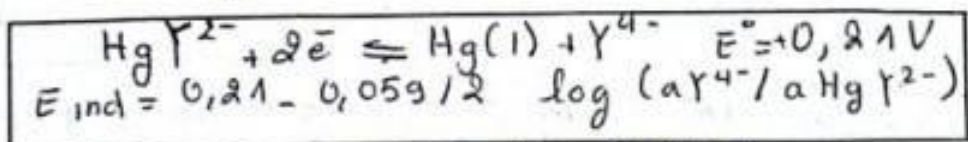


$$E_{\text{ind}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\log [\text{Ag}^+] = \log \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} \quad (\text{constante de stabilité})$$

$$E_{\text{ind}} = \underbrace{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \text{ p}K_{\text{sp}}}_{\text{constant}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

* Exemple 2 électrode mesurant l'activité de l'EDTA (Y⁴⁻) forme d'une électrode Hg²⁺/Hg à laquelle on ajoute une quantité de HgY²⁻.



$$E_{\text{ind}} = E^\circ(\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]}$$

$$E_{\text{ind}} = \underbrace{E^\circ(\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{HgY}^{2-}]}_{\text{constant}} - \frac{0,059}{2} \log [\text{Y}^{4-}]$$

(3) - E lectrode de 3° especes: E. inerte indicatrice
 de systemes redox

• une E. Inerte, tel que le platine, l'or, le palladium ou le carbone (Pt, Au, Pd, C...), repond au potentiel du systeme redox auquel il est en contact qui sert de donneur ou d'accepteur d'electrons pour une 1/2 equation redox.

• Exemple: electrode de Pt immerge' dans une solution contenant Fe^{2+} et Fe^{3+} .

(dosage Potentiometrique)

$$E_{ind} = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

(B) - E. indicatrices membranaires

* Le potentiel membranaire se developpe a travers une mb conductrice lorsque ses deux faces sont en contact avec des solutions de concentrations differentes.

* Les electrodes a membranes sont parfois appelees electrodes de p-Ion. (schema de l'electrode)

La difference de potentiel mesurée E_{cell} entre les 2 bornes du mVolt metre

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_J$$

$$= E_{EIS} - E_{EAE} + E_J$$

$$= E_{EAF} + E_m - E_J$$

$$E_{cell} = E' + E_m$$

• E_{EIS} = Potentiel de l'electrode a ions selective.

• E_{EAE} = Pde de ref ext

• E_{EAF} = Pde de ref int

• E_J = Potentiel de jonction

• E_m = P. membranaire

$$E_m = E_{asymetrie} + \frac{0,059}{z_A} \log \frac{[A]_{ech}}{[A]_{int}}$$

Pd'asymetrie qui se developpe a travers une mb conductrice lorsque ses 2 faces sont en contact avec des solutions identiques.

z_A = charge de l'ion A

$$K = E' + E_{asy}$$

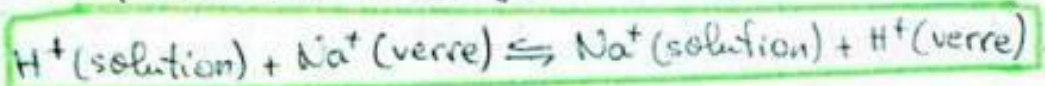
$[C]$ de A dans la solution interne de EIS

$$E_{cell} = K + \frac{0,059}{z_A} \log [A]_{ech}$$

1. Electrode de verre indicatrice de pH:

c'est une électrode spécifique aux ions H^+ ;
c'est la + sélective.

- La membrane est formée d'une mince paroi d'un verre spécial à forte teneur en sodium, celle-ci est en contact, à l'extérieur, avec la solution à analyser et, à l'intérieur, avec l'électrolyte dont l'acidité est constante.
- Les deux parois sont le siège d'échanges entre Na^+ et H^+ .



- Composition du verre: Na_2O : 22% ; CaO : 6% ; SiO_2 : 72%.

Potentiel de l'électrode de verre:

- Si $[H^+]$ est différente sur les 2 parois, une ddp de liaison apparaîtra entre elles, dont la valeur va être indicatrice de l'activité en ion H^+ de la solution (pH).
- Celui-ci est déterminé avec un millivoltmètre électronique, le pH-mètre, en mesurant la ddp entre l'électrode de verre et une ERE Ag/AgCl.
- L'appareil, après avoir été étalonné, fournit directement le pH de la solution.

$$E_{cell} = E' + E_m$$

$$E_{cell} = K + 0,059 \log [H^+]_{ech}$$

$$E_{cell} = K - 0,059 \text{ pH}$$

- Les électrodes ayant cette composition sont satisfaisantes pour des pH compris entre 1 et 9.
- Solution très alcalines: le verre répond à d'autres cations que le H^+ comme le Na^+ (erreur alcaline).
- Remplacement du sodium et du calcium par du lithium et du baryum (Li_2O et BaO) pour éviter l'erreur alcaline.

2 - Electrode de verre indicatrice d'autres cations que H^+ .

- Incorporation du Al_2O_3 ou B_2O_3 dans le verre pour doser d'autres cations.
- Electrodes de verre qui permettent le dosage potentiométrique direct d'ions monovalents tels que Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ et Ag^+ .

Analyte	composition de la membrane.
Na^+	11% Na_2O , 18% Al_2O_3 , 71% SiO_2 .
Li^+	15% Li_2O , 25% Al_2O_3 , 60% SiO_2 .
K^+	27% Na_2O , 5% Al_2O_3 , 68% SiO_2 .

IV - Méthodes d'analyses électrochimiques

Les méthodes électroanalytiques quantitatives sont basées sur des mesures de:

* potentiel (E).

* Courants électriques (I)

Courbe Intensité / Potentiel.

• Un signe algébrique est adopté (convention international), tel que:

$I > 0$ correspond à l'oxydation (courant anodique)

$I < 0$ correspond à la réduction (courant cathodique).

A - Potentiométrie

• Elle repose sur une mesure de ddp, dans des conditions de courant nul, entre 2 électrodes qui plongent dans la solution de l'échantillon:

* ERE.

* EIS (électrode de travail).

• Elle s'applique uniquement aux systèmes rapides.

• La différence de potentiel mesurée est proportionnelle à la $[I]$ de l'analyte.

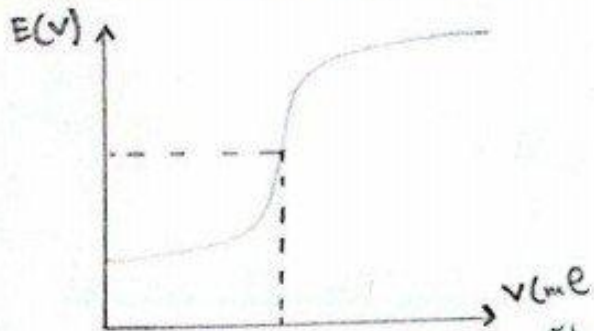
1 - Potentiométrie directe:

• Tracer la courbe d'étalonnage $E = f(C_i)$ en coordonnées semi-logarithmiques.

• A partir de cette droite et des valeurs de ddp mesurées pour chacune des solutions échantillons, on détermine leurs $[I]$ en espèce à doser.

2 - Titrages potentiométriques.

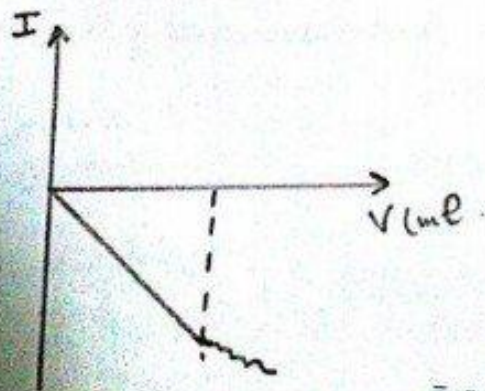
- Détection de point de fin de titrage par potentiométrie en traçant la courbe $E = f(V_{\text{réactif titrant}})$.



Courbe de titrage potentiométrique.

B - Ampérométrie.

- On fixe le potentiel et on détermine l'intensité du courant I .
- Titrage ampérométrique: Courbe $I = f(V_{\text{réactif titrant}})$.



Courbe de titrage ampérométrique.

C. Voltampérométrie

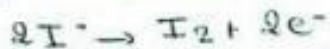
- Méthodes électroanalytiques qui imposent une source d'énergie externe à la solution à analyser pour provoquer une réaction électrochimique qui ne se ferait pas spontanément.
- Lorsque on utilise l'électrode à gouttes de mercure = polarographie.
- La méthode consiste à appliquer une ddp variable (ou balayage en tension) entre une électrode de référence et une électrode indicatrice au contact de laquelle va se produire une réaction redox: $Ox + ne^- \rightarrow Red$ (ou l'inverse).
- On obtient une courbe intensité-potentiel, $I = f(E)$, ou voltampérogramme, qui va permettre d'identifier les espèces concernées et de calculer leurs concentrations.

D. Coulométrie

- Oxydation ou réduction électrolytique de l'analyte pendant une durée de temps suffisante pour obtenir une réaction totale.
- Mesure de la quantité d'électricité $Q = I \cdot t$ nécessaire pour produire une réaction de dosage.

Adaptation coulométrique du dosage de Karl Fisher (microdosage de l'eau).

- L'iode nécessaire au dosage est généré à partir d'un précurseur par voie électrochimique.
- Le réactif de KF modifié, contient un iodure (le précurseur) qui est oxydé en diiode au contact de l'anode.



- Le réactif KF qui sert dans le calcul de [I] de la méthode classique, est remplacé par la mesure, plus précise, d'une quantité de courant. $Q(C) = i(A) \cdot t(s)$.
- Une quantité d'électricité de 10,710 correspond à 1mg d'eau (PE 1.0).

E. Conductimétrie

Le courant d'intensité I (en ampère) qui traverse un conducteur est directement proportionnel à la force électromotrice E (en volts) appliquée et inversement proportionnel à la résistance R du conducteur:

$$I = \frac{E}{R}$$

La conductivité K (conductance spécifique) - siemens par cm ($S \cdot cm^{-1}$) ou ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) d'une solut^o est par définition l'inverse de la résistivité ρ (conductance est l'inverse de R).

$R(\Omega)$ d'un conducteur de section S (cm^2) et de longueur L (cm) est donnée :

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

$$R = \frac{1}{K} \times \frac{L}{S}$$

$$\text{soit } K = \frac{1}{R} \times \frac{L}{S}$$

Conductivité équivalente :

Pour un ion A (charge z , $[A] = C_A$) l'ion A participe à la conductivité de la solution par la quantité: $\lambda_A z C_A$

• λ_A = conductivité eq de l'ion A .

- proportionnelle à la mobilité de l'ion A (H^+ et OH^-) sont très mobile

- une solut^o contient au min deux ions donc la conductivité

R est égale à : $K = \sum \lambda_A z C_A$

La conductivité d'une solution linéairement reliée aux concentration des ions en solut^o.

Conductimétrie

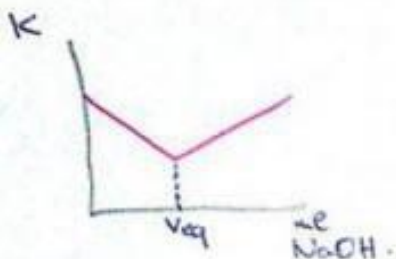
Mesure de la conductivité (conductance).

↓
estimation globale de la [I]

Suivre la variat^o de la conductivité d'une solut^o

↓
Titrages conductimétrique.

Ex: Dosage d'un acide fort par une base forte
- Neutralisat^o HCl par NaOH -



avant PE: H^+ ($\lambda = 350$) sont remplacés par Na^+ ($\lambda = 50$) donc $K \downarrow$

Après PE: introduct^o de Na^+ ($\lambda = 50$) et OH^- ($\lambda = 200$), $K \uparrow$

F. Electrogravimétrie

- Oxydat^o ou réduct^o électronique de l'analyte pdt s^o durée de temps suffisante pour obtenir sa conversion quantitative à son nouvel état d'oxydat^o.
- On mesure m du produit de l'électrolyse qui se dépose sur l'électrode, la \neq de m est proportionnelle à la [I] de l'analyte à doser.

G. Applications

→ Domaine pharmaceutique:

- Mesure du pH de la k des solut^o, sirops.
- Detect^o en chromatographie (HPLC) et en électrophorèse capillaire.
- Microdosage de l'eau (Karl Fisher).
- Déterminat^o de la pureté de nombreuses matière première

→ Agriculture:

Analyse des nitrates ds les échantillons de sol.

→ Agroalimentaire:

Analyse d'ions divers (NO_3^- , F^- , Br^- , Ca^{2+}) ds les boissons, le lait les viandes ou les jus de fruits.

→ Secteurs biomédical:

Analyse de certains ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^-) Gaz dissous dans les serums, fluides biologiques, salive, sucs gastriques.