

Université Ferhat ABBAS Sétif 1
Faculté de Médecine
Département de Pharmacie

Chimie Analytique
Fondamentale

METHODES
ELECTROCHIMIQUES

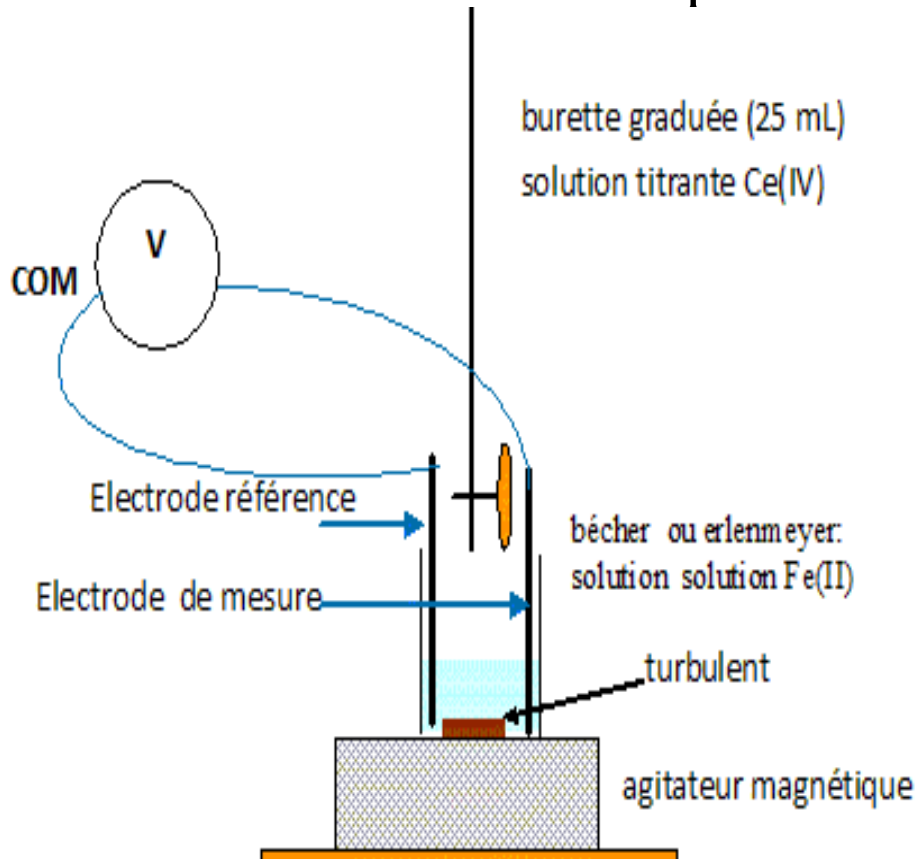
2^{ème} année Pharmacie

Réalisé par : Pr A. FLILISSA

VI-4- Méthodes d'analyses électrochimiques

VI-4-1- potentiométrie

La potentiométrie est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongeant dans la solution à analyser et une électrode de référence ayant un potentiel fixe et connu (ce qui constitue une demi-pile électrochimique). Le potentiel de l'électrode de mesure est relié à la concentration de l'espèce en solution par la loi de Nernst.



Montage d'un dosage potentiométrique

la chaîne électrochimique de ce dosage est la suivante :

Électrode de référence | Jonction | Analyte | Électrode Indicatrice

Le potentiel (ou tension de cellule) mesuré sera donné par l'équation :

$$U = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} + E_j$$

Exemple : Dosage potentiométrique : Fe^{2+} par MnO_4^-

On cherche à mesurer la concentration C_0 d'une solution aqueuse contenant du Fer (II):

$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Pour cela, on réalise un dosage avec du permanganate de potassium:

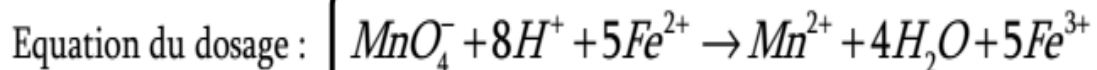
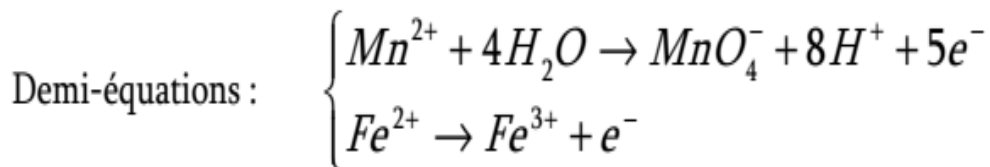
$\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ de concentration connue $C = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Le pH sera maintenu constamment proche de 0, pour éviter que n'interviennent d'autres types de réactions. On a besoin de deux électrodes pour suivre le potentiel de la solution :

- Electrode indicatrice de Platine (Pt) pour lire le potentiel de la solution

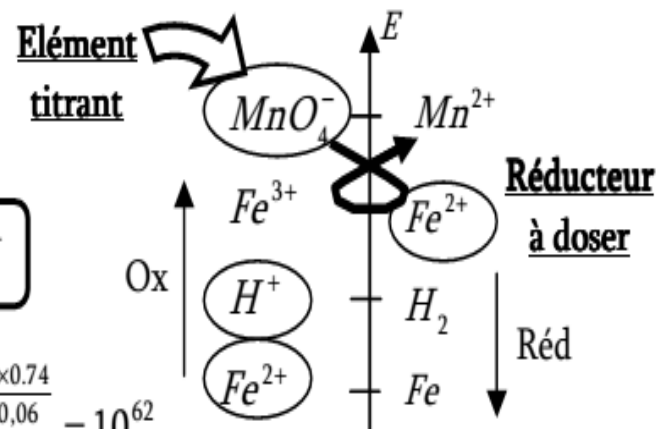
- Electrode de référence (2ème espèce) : potentiel fixe (Electrode au calomel saturé, ou au sulfate mercurieux par exemple)

1/ Equation du dosage :



Constante de réaction :

$$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8} = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,06}} = 10^{\frac{5 \times 0,74}{0,06}} = 10^{62}$$



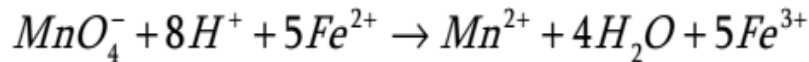
Démonstration :

$$e_{mesurée} = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right) - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

→ Réaction TOTALE : on peut réaliser le dosage de manière satisfaisante

2/ Tableau d'avancement et évolutions

Tableau d'avancement :



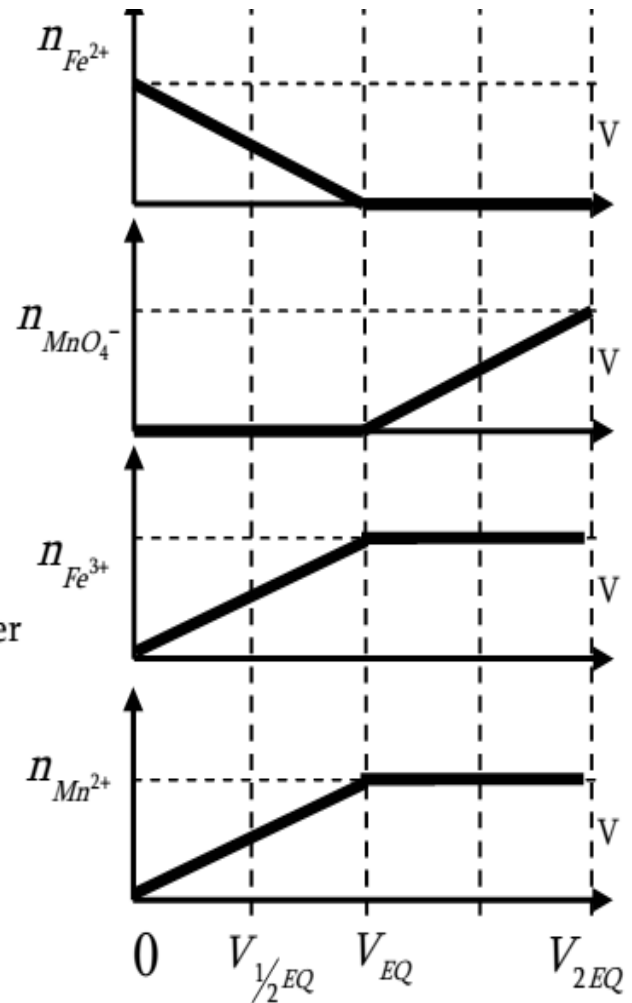
EI (en mol)	0	excès	C_0V_0	0	solvant	0
à t (avant EQ)	0	excès	$C_0V_0 - 5C_1V$	C_1V	solvant	$5C_1V$
à l'équivalence	ε	excès	5ε	C_1V_E	solvant	$5C_1V_E$
à t (après EQ)	$C_1V - C_1V_E$	excès	0	C_1V_E	solvant	$5C_1V_E$

Equivalence : Quantité de permanganate ajouté = quantité initiale de Fer

(Attention aux coefficients stoechiométriques) :

$$n_{\text{MnO}_4^- \text{ ajout}} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe}^{2+} \text{ ini}} \Leftrightarrow C_1 V_E = \frac{1}{5} C_0 V_0$$

$$\Leftrightarrow C_0 = \frac{5C_1 V_E}{V_0}$$



1/ Avant l'équivalence : MnO_4^- versée, le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ s'établit : Coté lecture : $E_{\text{lu}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{réf}}$ avec: $E_{\text{réf}} = 0,244 \text{ V}$ pour l'électrode au calomel (Hg_2Cl_2). Par ailleurs, le potentiel d'électrode: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$

2/ A la demie équivalence: $V_{1/2\text{eq}} = V_{\text{e}}/2$ on a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$
 Le potentiel d'électrode : $E_{1/2\text{eq}} = E_{\text{Pt}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$
 Ou $E_{\text{lu}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{réf}}$ D'où la valeur de $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

3/ A la double équivalence : $V_{2\text{eq}} = 2V_{\text{e}}$, $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$
 Le potentiel est :

$$E_{\text{lu}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0.059/5) \log ([\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]) - E_{\text{réf}}$$

$$E_{\text{lu}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0.059/5) \log ([\text{H}_3\text{O}^+]^8) - E_{\text{réf}}$$

D'où la valeur de $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$

$$E_{2\text{eq}} \approx E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0.1 \text{ pH} - E_{\text{réf}}$$

4/ A l'équivalence : $n\text{Fe}^{2+} = 5n\text{MnO}_4^-$, les deux couples cohabitent dans la même solution

$$- E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$- E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0.059/5) \log ([\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}])$$

La Somme des deux équations

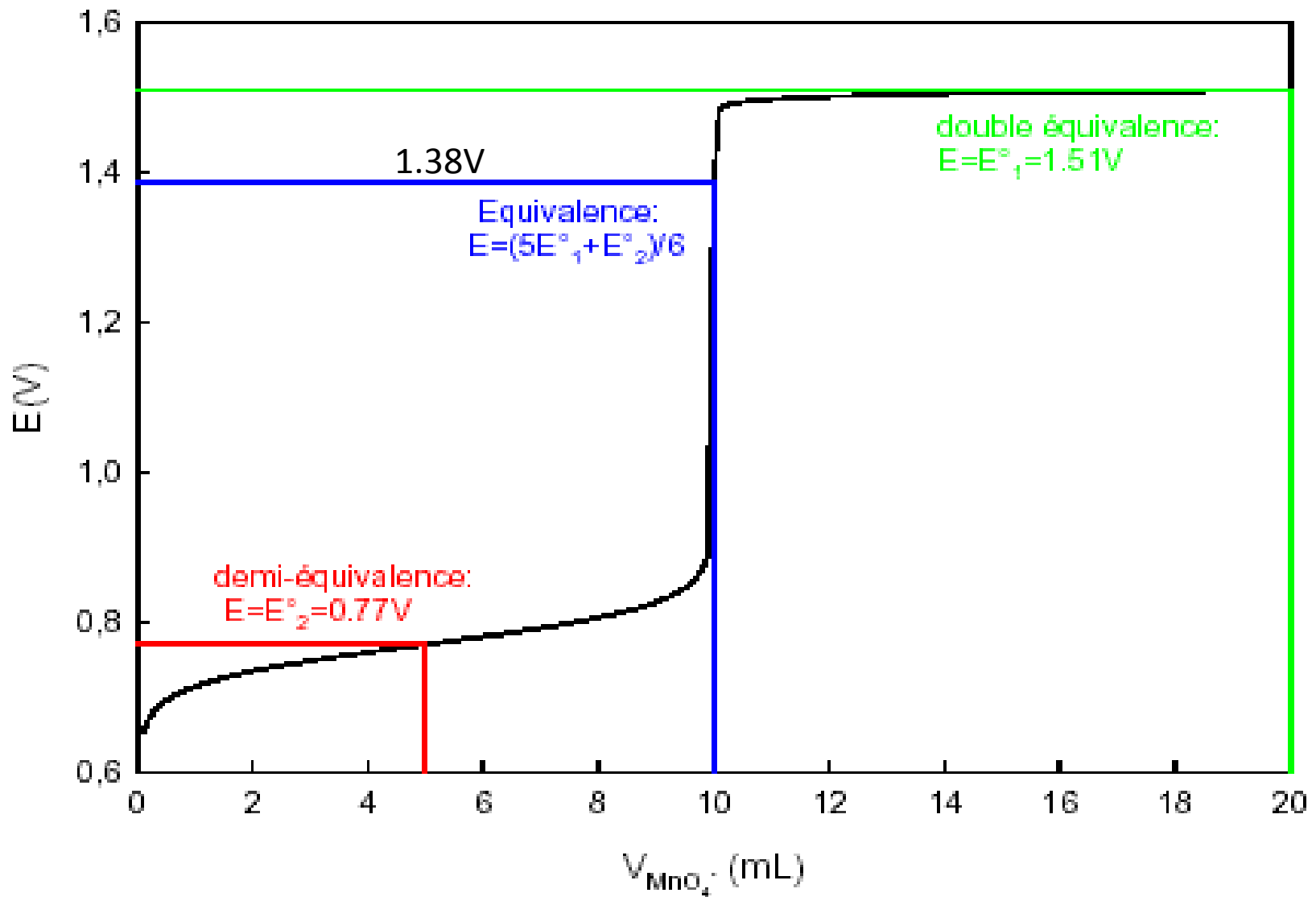
$$E_{\text{eq}} = (E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 5E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}})/6$$

En générale :

$$E_{\text{eq}} = (n_1E^0_1 + n_2E^0_2)/(n_1 + n_2)$$

5/ Après l'équivalence : C'est le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ qui contrôle le potentiel

$$E_{\text{lu}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0.059/5) \log ([\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]) - E_{\text{réf}}$$



Dosage potentiométrique du fer(II) par le permanganate de potassium

VI-4-2- Ampérométrie

VI-4-2-1- voltampérométrie

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie. Pour une même réaction, la forme de la réponse voltamétriques dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution, régime déterminé par les modalités instrumentales employées. Les applications analytiques des techniques voltampérométriques sont exposées aux cas de:

- l'étude thermodynamique des réactions en solution ;
- l'étude cinétique des mécanismes réactionnels couplés au transfert électronique ;
- l'étude des phénomènes d'adsorption.

Le système à trois électrodes est le plus utilisé comme le montre la figure ci-après :

Courbes $i=f(E)$ Montage

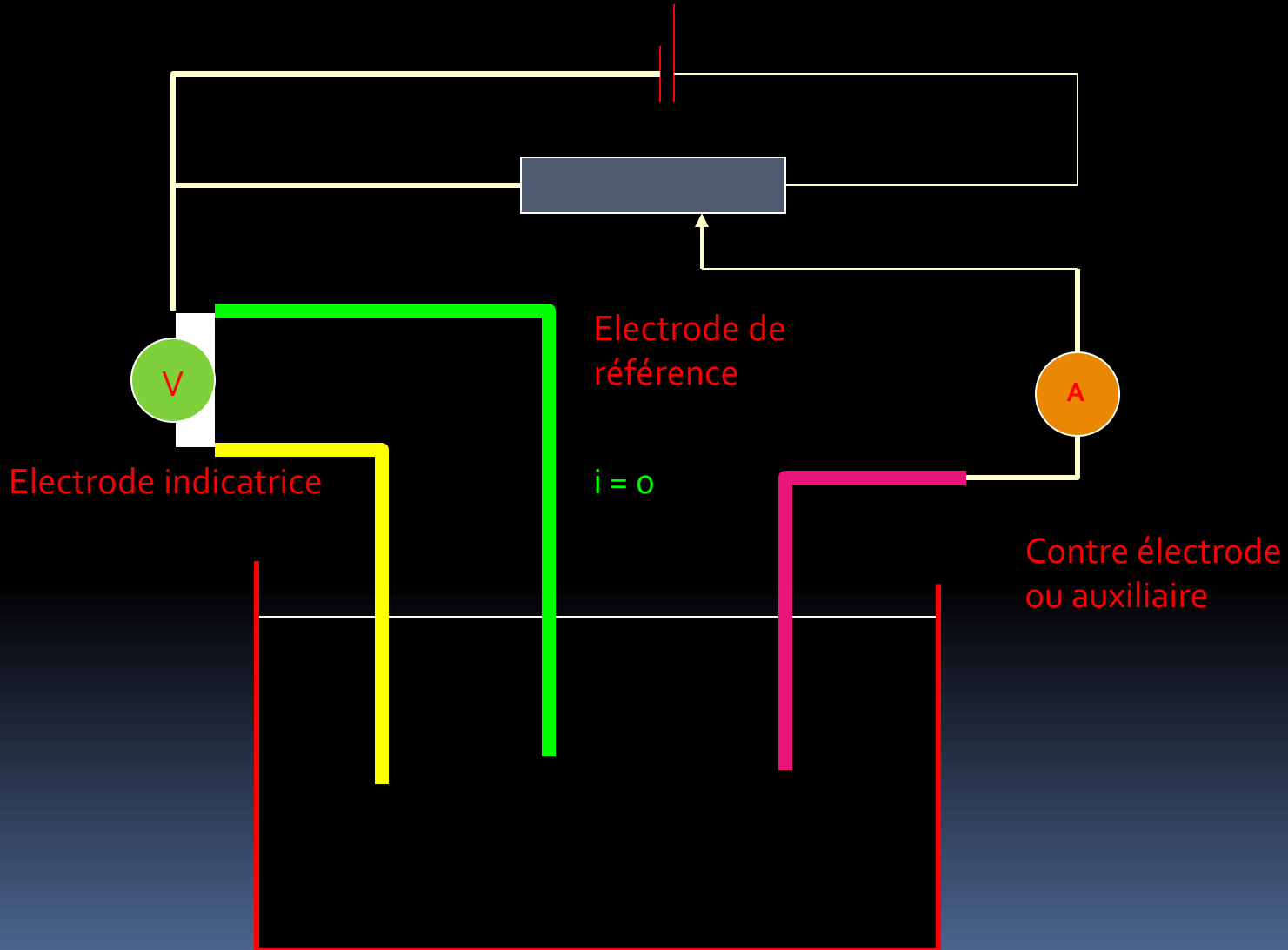


Tableau préliminaire

<i>Espèces présentes dans le bécher</i>	$V_{Ce} = 0$	$V_{Ce} < V_e$	$V_{Ce} = V_e$	$V_{Ce} > V_e$
<i>Réducteurs: i(anodique)</i>	Fe ²⁺	Fe ²⁺ Ce ³⁺	Ce ³⁺	Ce ³⁺
<i>Oxydants: i(cathodique)</i>		Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺ Ce ⁴⁺

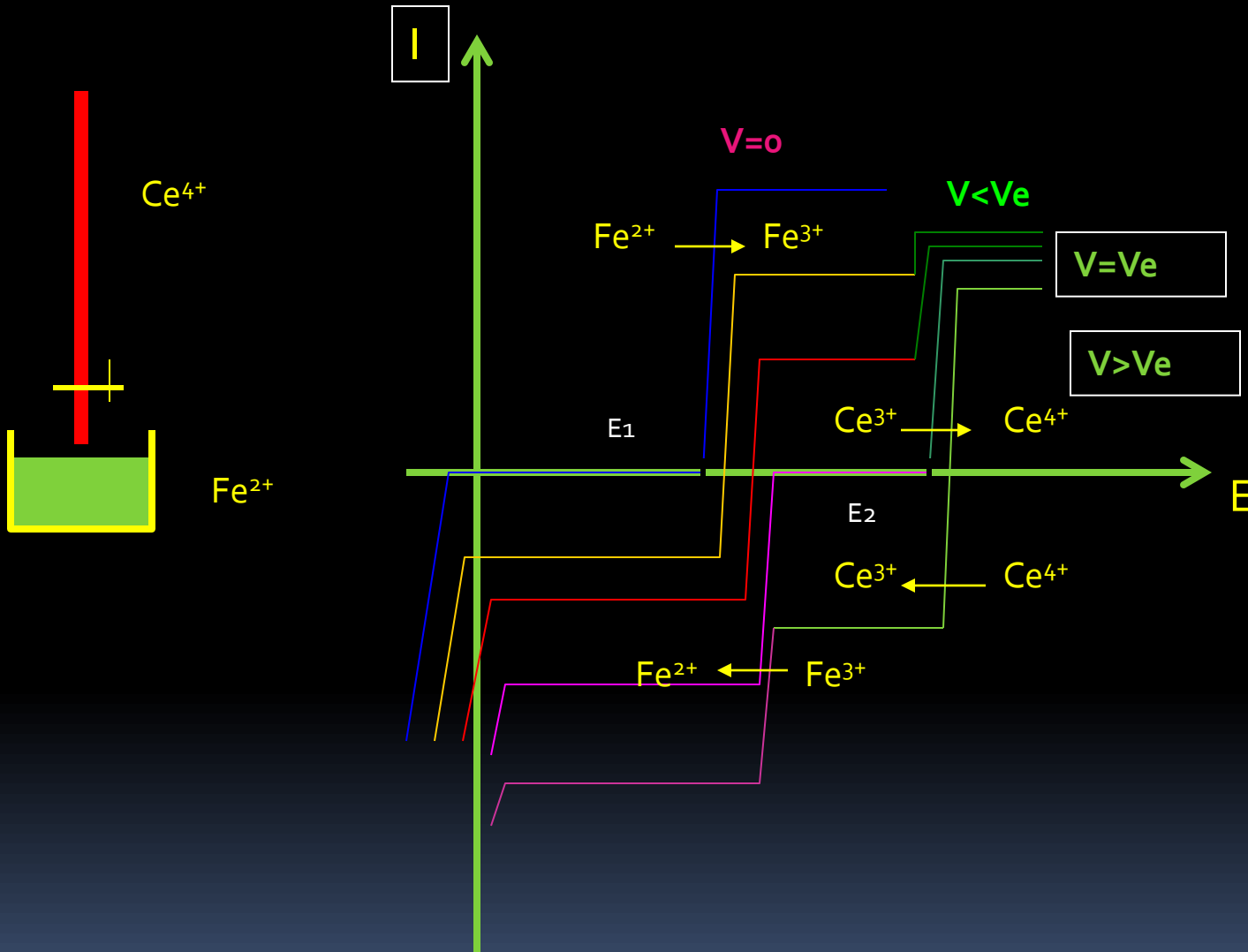
<i>Bilan courants</i>	i (anodique)	i (anodique) i (cathodique)	i (anodique) i (cathodique)	i (anodique) i (cathodique)
-----------------------	----------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

)

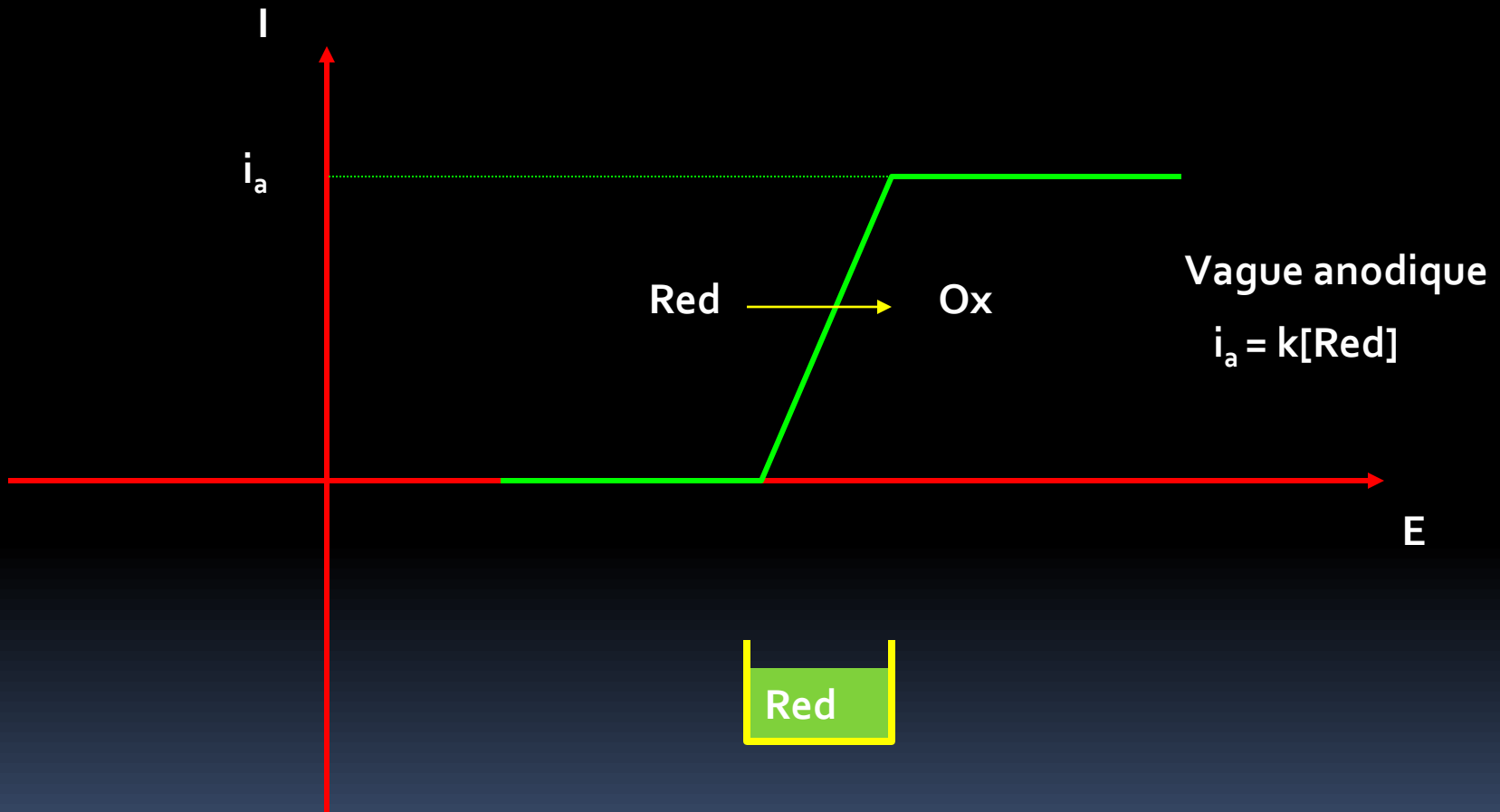
)

)

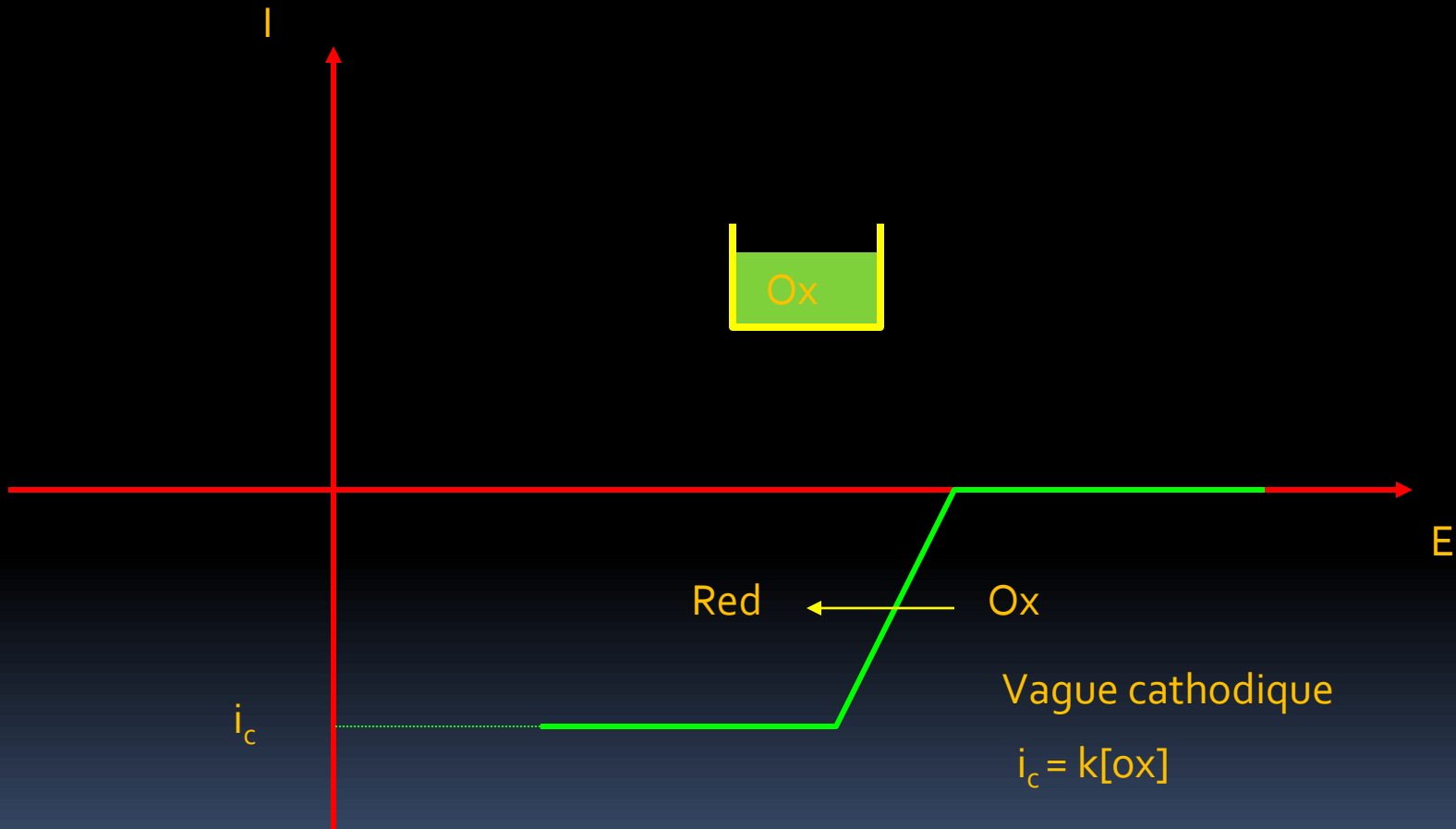
Courbes intensité potentiel



$i=f(E)$ cas d'un réducteur



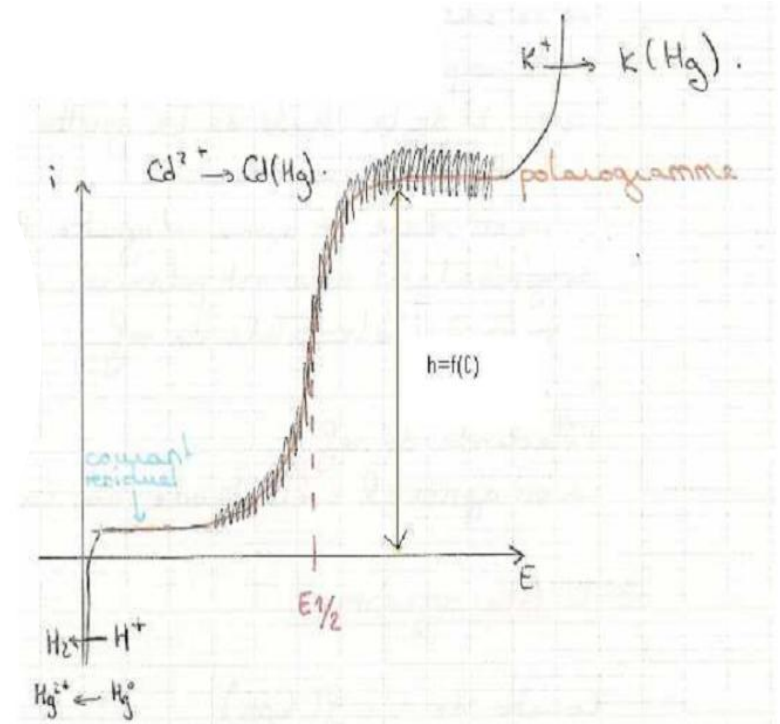
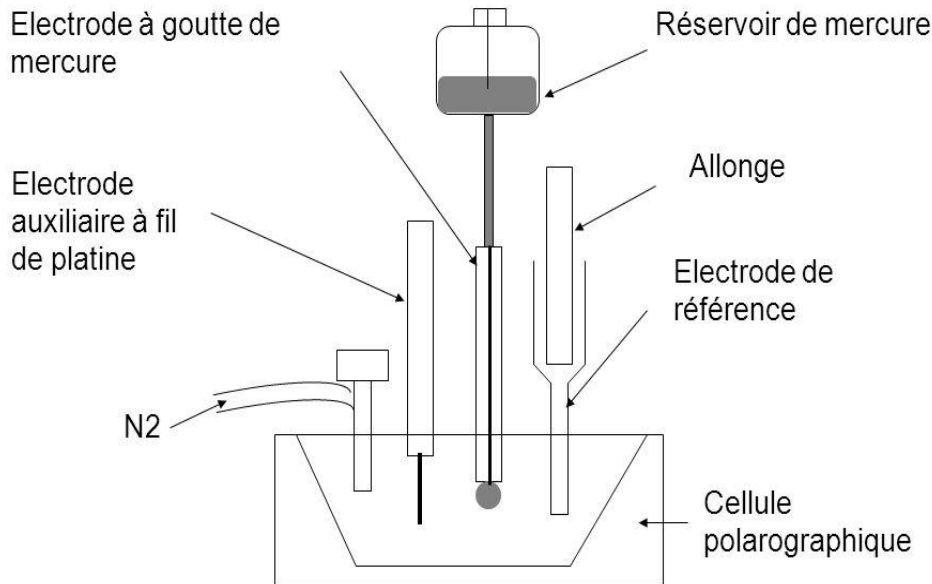
$i=f(E)$ cas d'un oxydant



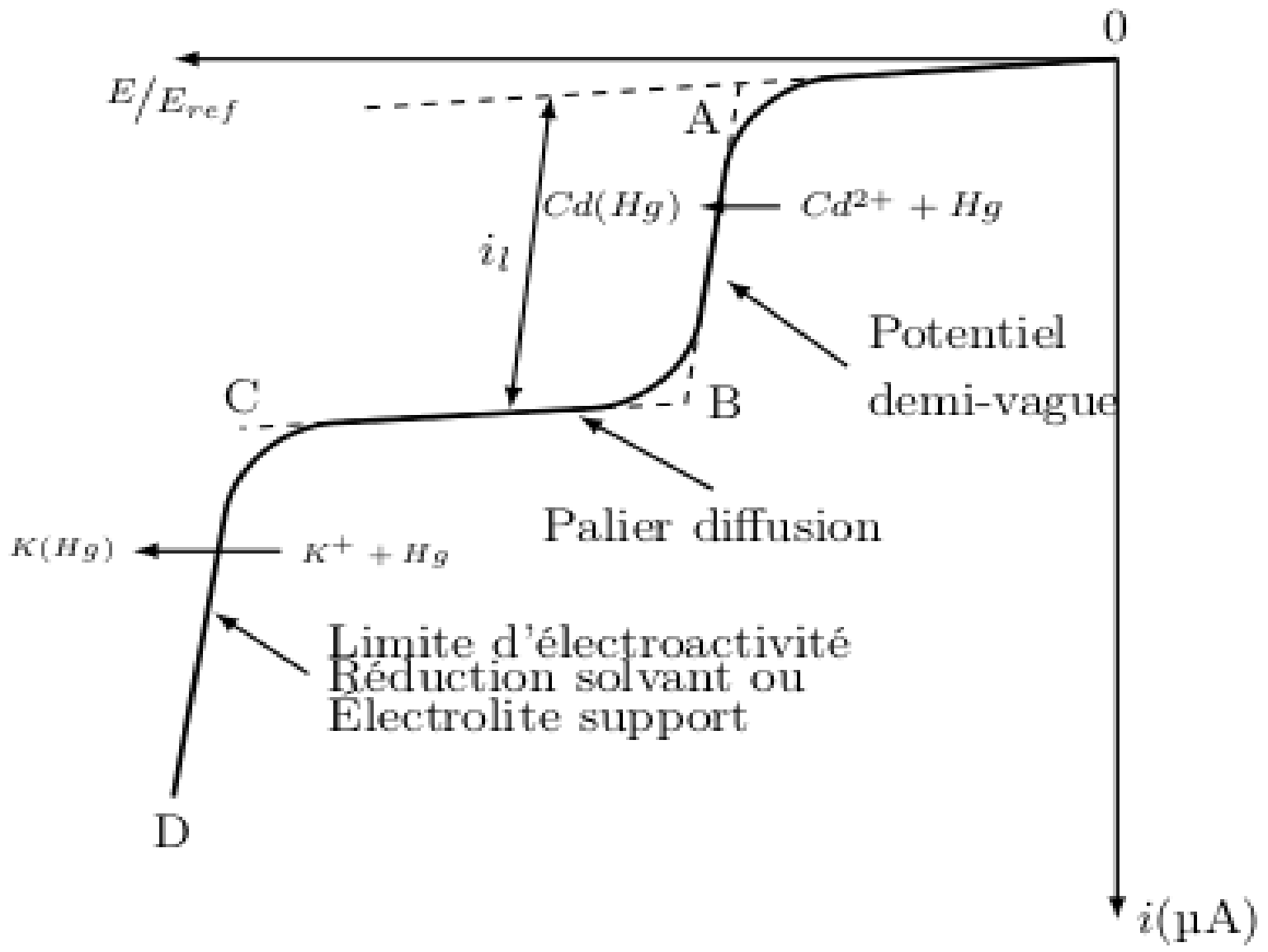
VI-4-2-2- Polarographie

Le principe de la polarographie consiste à tracer des courbes voltampérométrique d'une solution en utilisant une micro-électrode à goutte de mercure. Voltampérométrique revient à parler des courbes intensité-potentiel $i=f(E)$. Donc toujours ici 2 électrodes et un circuit électrique avec un potentiomètre (on peut aussi avoir des montages à 3 électrodes). Dans le circuit électrique, on a un milliampèremètre (μA), un millivoltmètre (V) car les courants qui passent dans le circuit ne sont pas très élevés puisque l'on cherche à faire une micro-électrolyse. Ce circuit est alimenté par une pile et l'espèce 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).

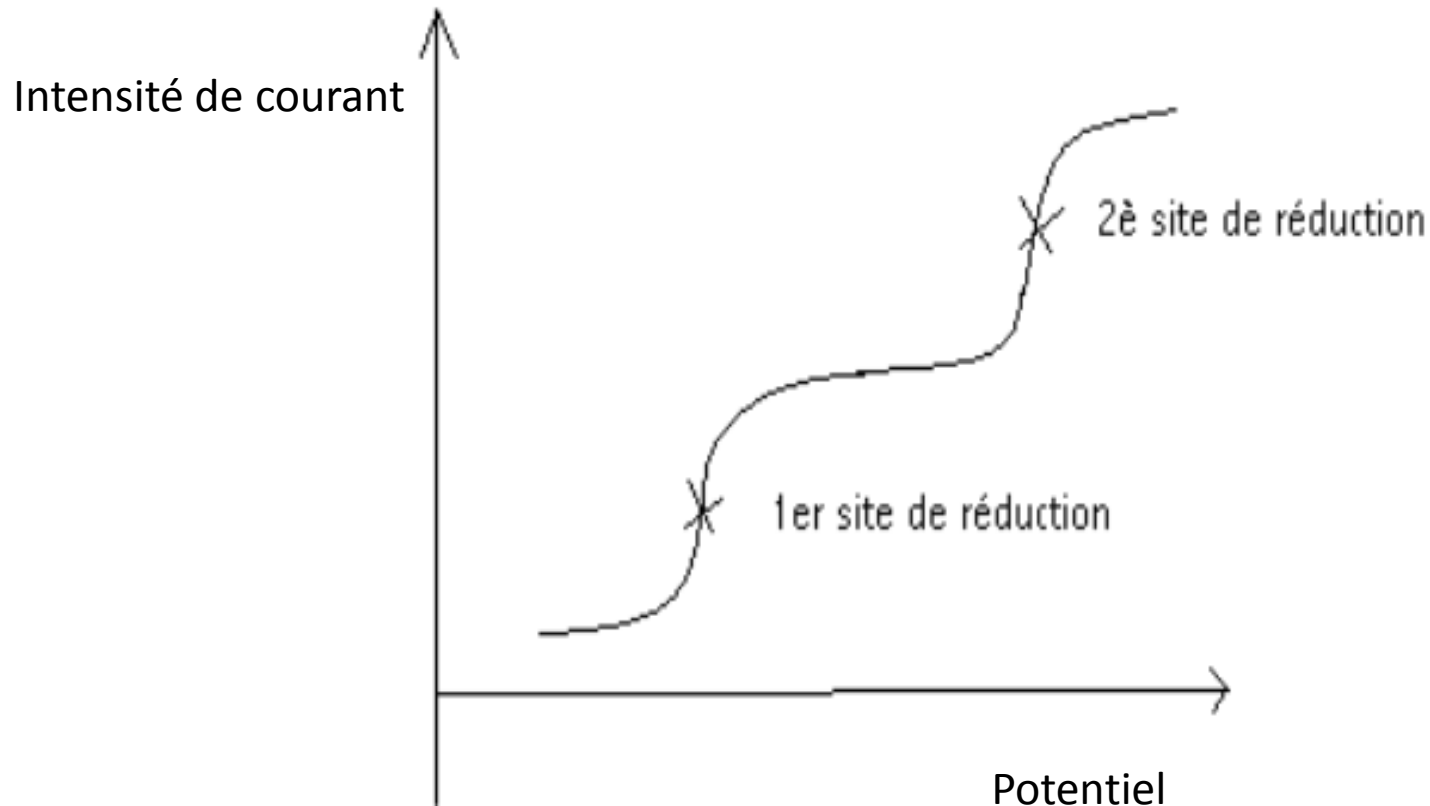
Montage polarographique



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 dosables par polarographies 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 réductions, 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.

$$i_d = 607 \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot D_0^{1/2} \cdot \tau^{1/6} \cdot C_s$$

n : nombre d'électrons échangés

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

C_s : mmole/L

τ : période de la goutte

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

A 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 électroactif qui vont modifier les propriétés physiques de la solution et de l'électrode à goutte de mercure. 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

1/ Méthode de l'ajout dosé

- On prépare une solution de concentration **C** de la substance à dosé
- Soit un volume **V(mL)** de la solution à dosé de concentration **C** inconnue dans le quel On ajoute un volume **A(mL)** d'eau distillée dont la concentration de la substance

$$C_s = VC/(V+A), \text{ la mesure polarographique donne une intensité } I_1$$

- A un volume **V(mL)** de la solution à dosé de concentration **C inconnue** on ajoute un volume **A(mL)** d'une solution étalon de concentration **Ce**

$$C_s = (VC + ACe)/(V+A), \text{ la mesure polarographique donne une intensité } I_2$$

Les rapports des intensités de courant d'après la relation d'ILKOVIC

$$(I_2/I_1) = (VC + ACe)/VC \quad \text{donc la concentration cherchée}$$

$$C = (ACeI_1)/V(I_2-I_1)$$

2/ technique de l'étalon interne

Cette méthode consiste à ajouter un ion différent de celui qu'on veut doser, 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 $1/2$ de ces deux ions

Si les concentrations et le nombre d'électron 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

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

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

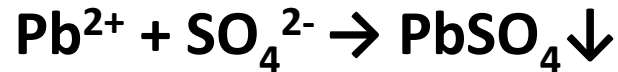
$$C_B = K_{AB} C_A I_B/I_A$$

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

VI-4-2-3- Ampérométrie

Dans l'ampérométrie, on trace des courbes $i = f(C)$ en fixant le potentiel E , c'est une méthode qui découle de la voltampérométrie. Pour la mettre en œuvre, on utilise toujours les courbes intensité-potentiel, donc même chose si l'on veut doser du cadmium, on va tracer la courbe intensité-potentiel.

Exemple du Plomb :



Si on veut doser du plomb en ampérométrie, on va doser Pb^{2+} avec des ions SO_4^{2-} de manière à obtenir un précipité de PbSO_4 . Ici le plomb sera la substance électroactive et SO_4^{2-} ne sera pas électroactif dans les conditions de la réaction. La grande différence avec la polarographie, c'est que l'on se place à un potentiel E . Au fur et à mesure que le réactif SO_4^{2-} est ajouté, la concentration en plomb va diminuer. On a les ions qui migrent entre les 2 électrodes avec les ions qui correspondent à l'électrolyte support qui servent au transport des charges. Mais le courant qui sera surtout utilisé est le courant de diffusion. Le courant de diffusion moyen sera calculé en se servant de l'équation classique du courant de diffusion :

$i = k (C_s - C_e)$; où C_s et C_e sont les concentrations au sein de la solution et sur l'électrode respectivement et on tient compte en plus de la loi de Fick : déplacement des ions dans les milieux en fonction de la viscosité :

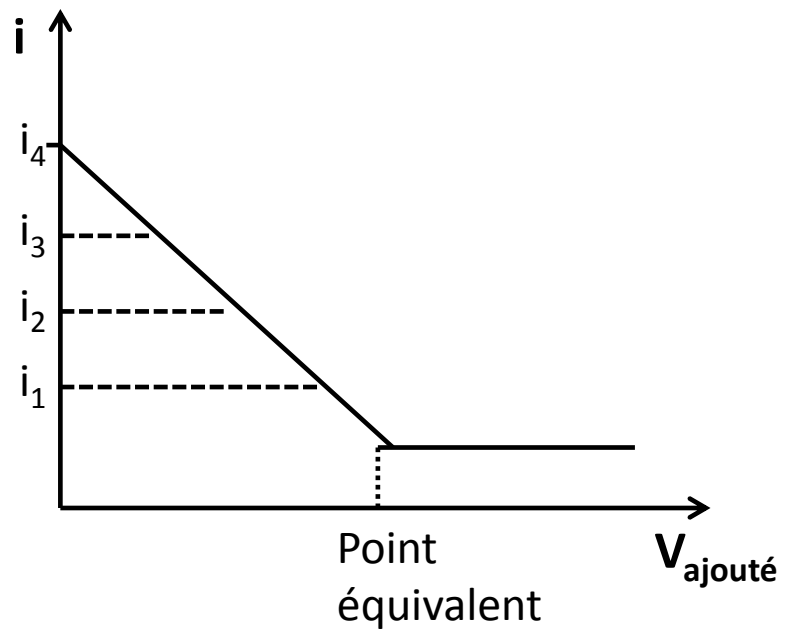
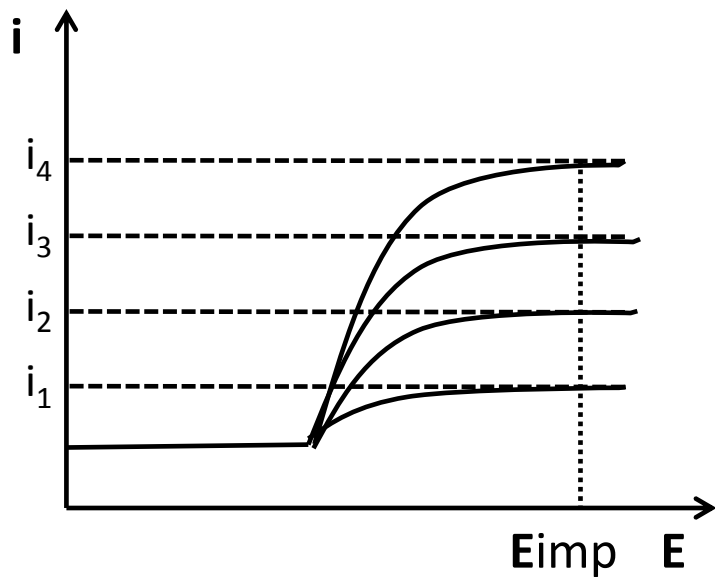
$$\frac{dx}{dt} = S \frac{D_0(C_s - C_e)}{\Delta x}$$

S : surface de l'électrode

D_0 : coefficient de diffusion caractéristique de l'espèce électrolysée (cm²/s)

Δx : épaisseur de la couche de diffusion

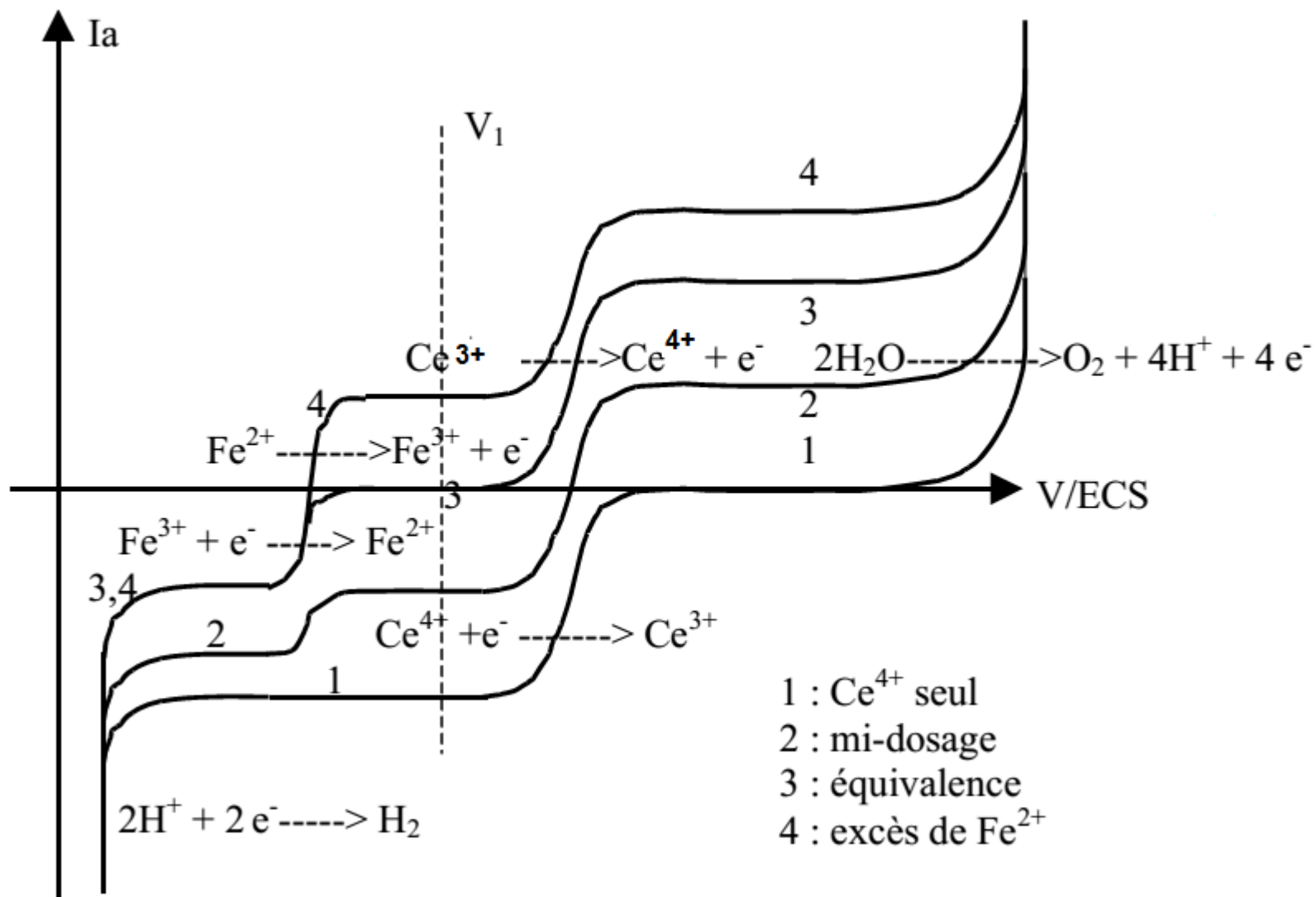
L'intérêt de l'ampérométrie est que l'on se fixe à un potentiel E, mais l'on n'est pas obligé de tracer toutes les courbes, on va donc tracer $i=f(C)$, et donc on reporte i_4 qui est l'intensité la plus importante et ensuite au fur et à mesure que l'on ajoute SO_4^{2-} , Pb^{2+} étant électroactif et SO_4^{2-} non électroactif, on aura une baisse de l'intensité i . Au point d'équivalence, on a un tracé relativement plat correspondant au courant résiduel. En résumé, En polarographie, on fait varier le potentiel (un balayage de potentiel), tandis qu'en ampérométrie on fixe le potentiel E sur le palier de diffusion



Les dosages à une électrode indicatrice et une électrode de référence: Dans ce cas, on réalise un montage à trois électrodes (référence, indicatrice et auxiliaire), et on impose des potentiels tels qu'aucun courant ne passe dans l'électrode de référence, et que le potentiel de l'indicatrice soit fixé par rapport à celui de la référence ; on mesure alors le courant traversé par l'électrode indicatrice au cours du dosage.

Les dosages à deux électrodes indicatrices: Dans ce cas, on réalise un montage à deux électrodes seulement, le courant passant dans les deux, et la différence de potentiel entre les deux étant fixé. Le courant d'électrolyse doit être suffisamment faible (quelques μA) pour ne pas modifier la concentration de l'espèce à doser.

Courbes intensité-potentiel correspondant au dosage des ions Ce^{4+} par les ions Fe^{2+}



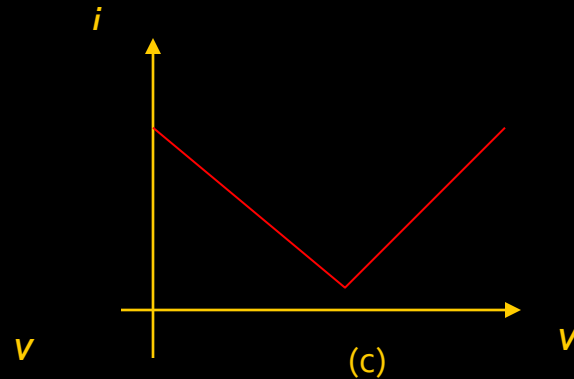
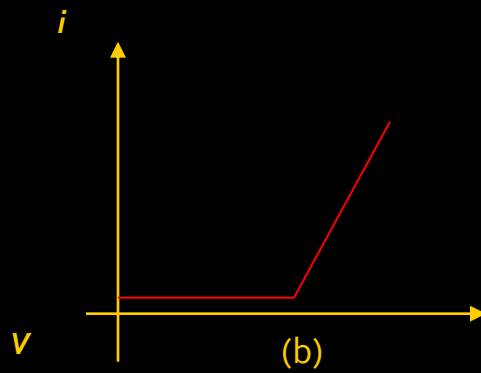
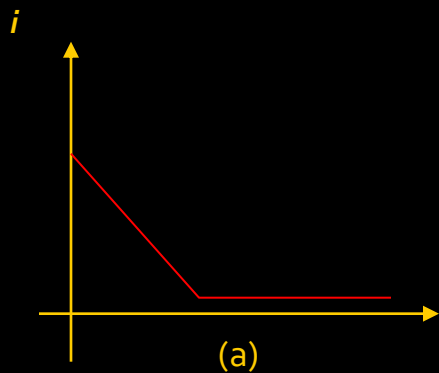
Courbes intensité-potentiel lors du dosage d'une solution d'ions cériques par les ions ferreux ($\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$).

La potentiométrie à tension imposée

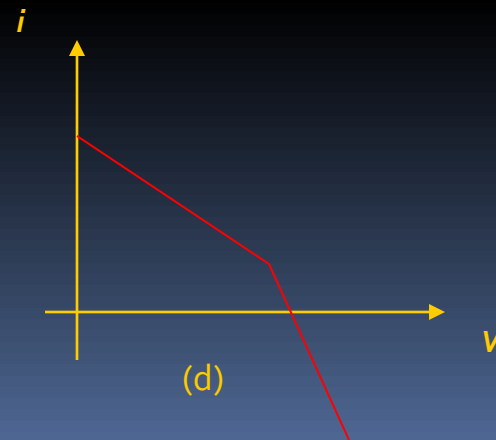
Ampérométrie

Type de courbes selon le choix des électrodes:

Référence + Indicatrice :



- (a) espèce titrée est électroactive
- (b) espèce titrante est électroactive
- (c) les deux espèces sont électroactives
(deux oxydations ou deux réductions)
- (d) les deux espèces sont électroactives
(Une oxydation et une réductions)



VI-4-3- Coulométrie

En coulométrie, on utilise toujours des courbes intensité-potentiel, mais ce n'est pas une méthode indicatrice, c'est une méthode qui va consommer la totalité de la substance à doser.

VI-4-3-1- Introduction

La coulométrie est une méthode d'analyse basée sur la mesure d'une quantité d'électricité. Cette quantité d'électricité va être mise en jeu au cours d'une réaction, comme par exemple une réaction classique :



Pour réduire une mole de Fe^{3+} , il faudra une mole d'électrons. C'est une quantité d'électricité correspondant à une mole d'électrons, qui s'appelle encore un Faraday : $F = N \cdot e^-$ (avec N : nombre d'avogadro, et e^- : charge élémentaire d'un électron) $1 F = 96500$ coulomb. Le Coulomb est la quantité d'électricité traversant un conducteur parcouru par un courant de 1 ampère pendant une seconde.

$Q = i \times t$ (Q : en coulomb C, i : en ampère A, t : en secondes s)

L'intérêt de la coulométrie est que l'on n'a pas besoin d'utiliser de solution titrée puisque le coulomb est lui-même l'étalon.

Par rapport à la volumétrie classique, l'intensité du courant est analogue à la solution étalon, c'est-à-dire que l'intensité du courant est analogue à la normalité ou la molarité dans les utilisations de réactifs classiques, et le temps est analogue au volume analysé. En coulométrie, ce n'est plus une micro-électrolyse comme en voltamétrie, on va transformer toute la substance. La quantité d'électricité consommée va être proportionnelle à la concentration du produit à doser en solution. La méthode coulométrique pour être applicable, il faut que la quantité d'électricité mesurée corresponde exactement à la substance, il ne faut pas d'autres substances à côté. Il faut aussi bien contrôler les conditions opératoires, on contrôle soit l'intensité du courant, soit le potentiel de l'électrode. Il faudra ensuite mettre en évidence le point d'équivalence de la réaction, et au final déterminer la quantité d'électricité mise en jeu.

Example : la réduction de: $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

Si on utilise un courant de 10^{-3}A pendant 100s , la quantité d'électricité est $Q = 10^{-3} \times 10^2 = 10^{-1}\text{C}$. Pour arriver à savoir quelle quantité de substance de Fe^{3+} s'est transformée : On appliquant la loi de Faraday

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = (A/nF).Q$$

(A est la masse atomique de Fe^{3+}) avec $Q = i.t$; $m_{\text{Fe}^{3+}} = (55.84/1 \times 96500) 10^{-1} = 57.86 \mu\text{g}$ qui ont été consommés dans la réaction.

VI-4-3-2- Coulométrie directe

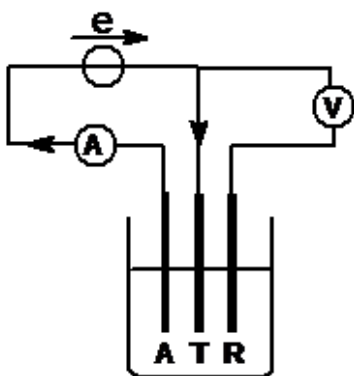
En coulométrie directe, la quantité de la substance à doser réagit sur une électrode dont le potentiel reste constant par rapport à la solution, tandis que le courant décroît au cours de l'électrolyse. Donc, il est possible de réduire ou oxyder totalement un composé à l'aide d'une réaction d'électrolyse. Dans ces conditions, la quantité d'électricité mise en jeu est en fonction de la quantité de la substance oxydée ou réduite.

VI-4-3-2-1-Coulométrie à potentiel constant

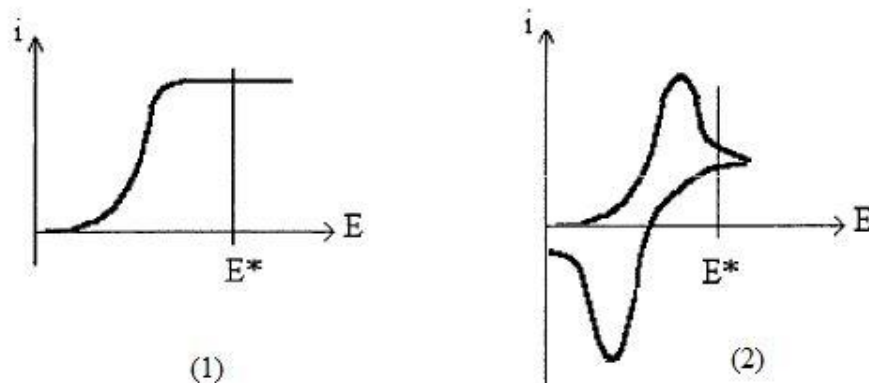
A partir de courbes intensités potentielles d'une réaction d'oxydo-réduction (montage à trois électrodes), on va appliquer un potentiel correspondant au palier de diffusion et on fait passer le courant avec une certaine intensité au début qui va diminuer. Le tracé ($i = f(t)$) est une fonction exponentielle et décroissante et la quantité d'électricité est estimée grâce à la relation :

$$Q = \int_0^t i(t) dt$$

Le potentiel correspond à un point suffisamment éloigné sur le palier de diffusion et la concentration de l'espèce X à l'électrode $X(0, t)$ s'annule très rapidement.



-Montage à trois électrodes



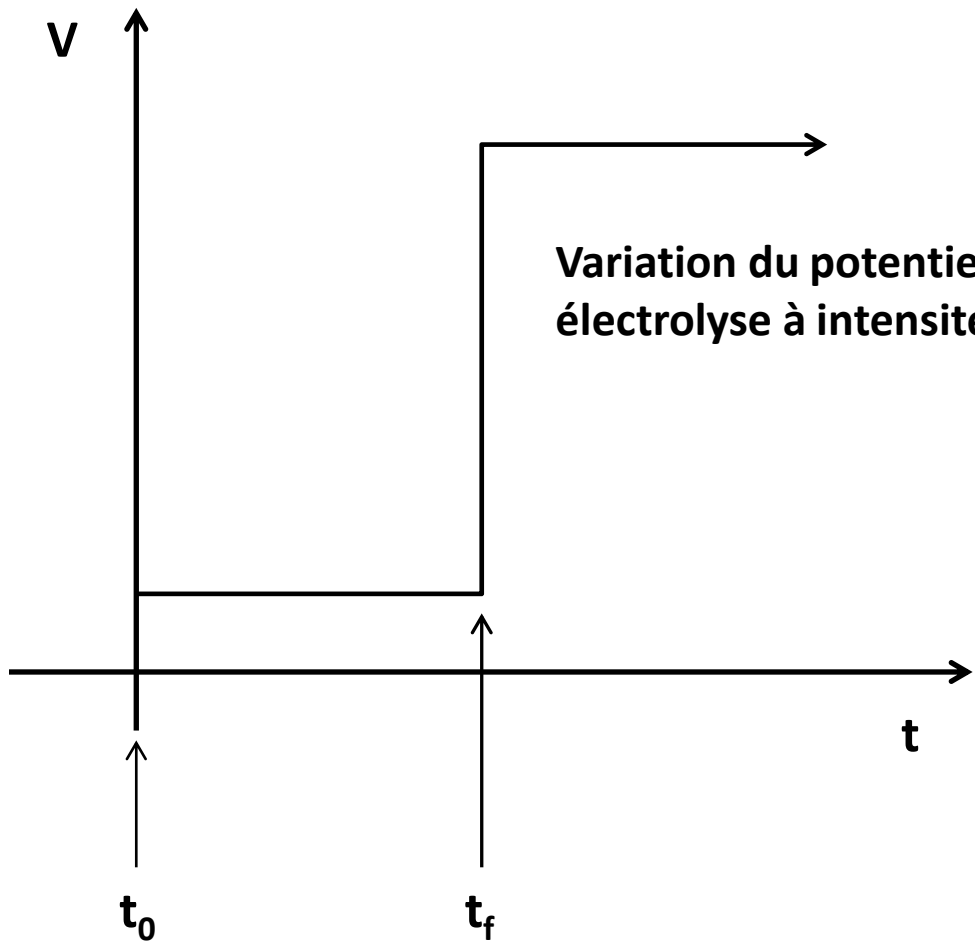
- Courbes de polarisations

Le courant s'annule lorsque la réaction est terminée. Ce dosage nécessite théoriquement la détermination de la quantité d'électricité consommée, celle-ci peut se réaliser de deux façons :

- Mettre en série un système de mesure de cette quantité (intégrateur)
- En traçant la courbe représentant la décroissance de l'intensité de courant en fonction du temps et en mesure la surface comprise entre la courbe et les deux axes

VI-4-3-2-2- Coulométrie à intensité constante

Dans ce cas, le courant va jouer le rôle de burette coulométrique, on introduit une quantité de courant qui va transformer un réactif titrant qui sera généré. L'intensité étant fixe, le potentiel enregistré reste constant tant qu'il reste sur l'électrode du métal à oxydé ou à réduire. Dès que la dernière trace du métal a disparu le potentiel va brusquement varier et se fixe à une valeur correspondant à l'oxydation du solvant. L'intensité du courant est constante au cours de l'électrolyse et la quantité d'électricité mise en œuvre est proportionnelle au temps pendant la quelle le potentiel est maintenu constant.



Variation du potentiel lors d'une
électrolyse à intensité constante

VI-4-3-3- Titration coulométrique indirecte (coulométrie indirecte)

Considérant le dosage d'un composé X susceptible de réagir sur l'ion métallique M^+ suivant la réaction :

$$M^+ + X^- \rightarrow MX$$

Donc, il est possible de préparer M^+ par oxydation du métal suivant la réaction :

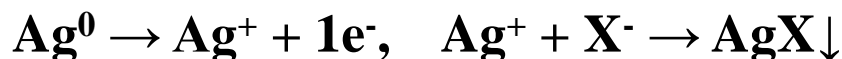


et l'ion M^+ va réagir avec X^- pour donner MX

Supposant que la totalité de la substance X^- a été transformée en MX. La quantité d'électricité mise en jeu pour préparer la quantité nécessaire de réactif M^+ au sein de du milieu réactionnel à partir de la substance M et en fonction de la quantité de X^- initialement présent dans le milieu. Il suffit alors de disposer d'un système permettant de mettre en évidence le point équivalent correspond à la réaction chimique précédente

Exemples : 1/Dosage des halogénures

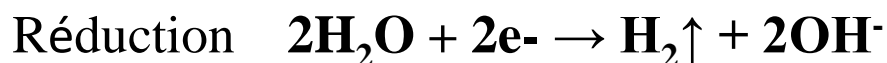
Utilisation d'une électrode d'argent qui va pouvoir générer des ions Ag^+ .



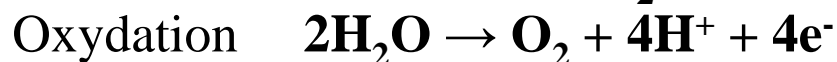
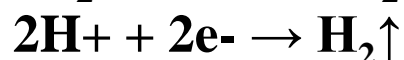
2/ Dosage acide-base

On peut utiliser l'eau en réduction pour générer des ions OH^- quantitativement par rapport à la quantité d'électricité mise en jeu. Si on génère des ions OH^- , on pourra doser des solutions acides. On peut également enlever des protons à la solution.

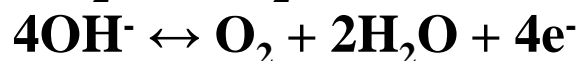
Même chose en oxydation, si on oxyde l'eau, on produit des ions H^+ et l'on pourra doser des solutions alcalines.



acidimétrie



alcalinimétrie



3/ Dosage par bromuration



Le Br_2 formé pourra se fixer sur des substances comme les phénols (oxyquinol), les dérivés aminés.

4/ Dosage en iodométrie



La méthode de Karl Fischer : est une méthode chimique de mesure de la teneur en eau d'un échantillon par titrage. La procédure est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode



VI-4-4- Conductimétrie

VI-4-4-1- Conduction de l'électricité d'une solution

Le caractère conducteur de l'électricité, d'une solution, est uniquement dû aux ions qu'elle contient. Une solution qui contient des ions est appelée " solution électrolytique. En l'absence d'ions, un liquide ne conduit quasiment pas le courant électrique : c'est quasiment un isolant. Pour qu'une solution électrolytique soit traversée par un courant électrique, il faut plonger deux électrodes conductrices dans la solution et leur appliquer une tension électrique. Dans une solution électrolytique traversée par un courant continu:

- les cations (ou ions positifs) migrent vers l'électrode reliée au pôle négatif.
- les anions (ou ions négatifs) migrent vers l'électrode reliée au pôle positif. La loi d'ohm relative à un conducteur métallique homogène se traduit par:

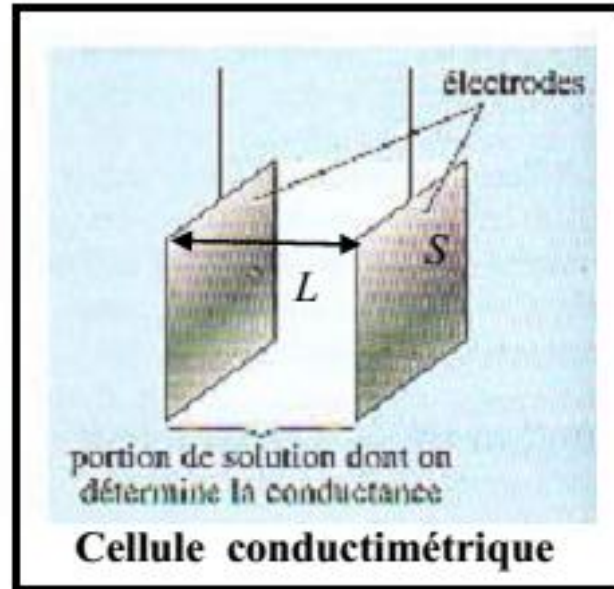
$$U = R.I.$$

La résistance d'un matériau dépend de la nature et des dimensions du conducteur. Elle est d'autant plus grande que la longueur est grande, et que la section est faible.

VI-4-4-2- Conductance d'une portion de solution

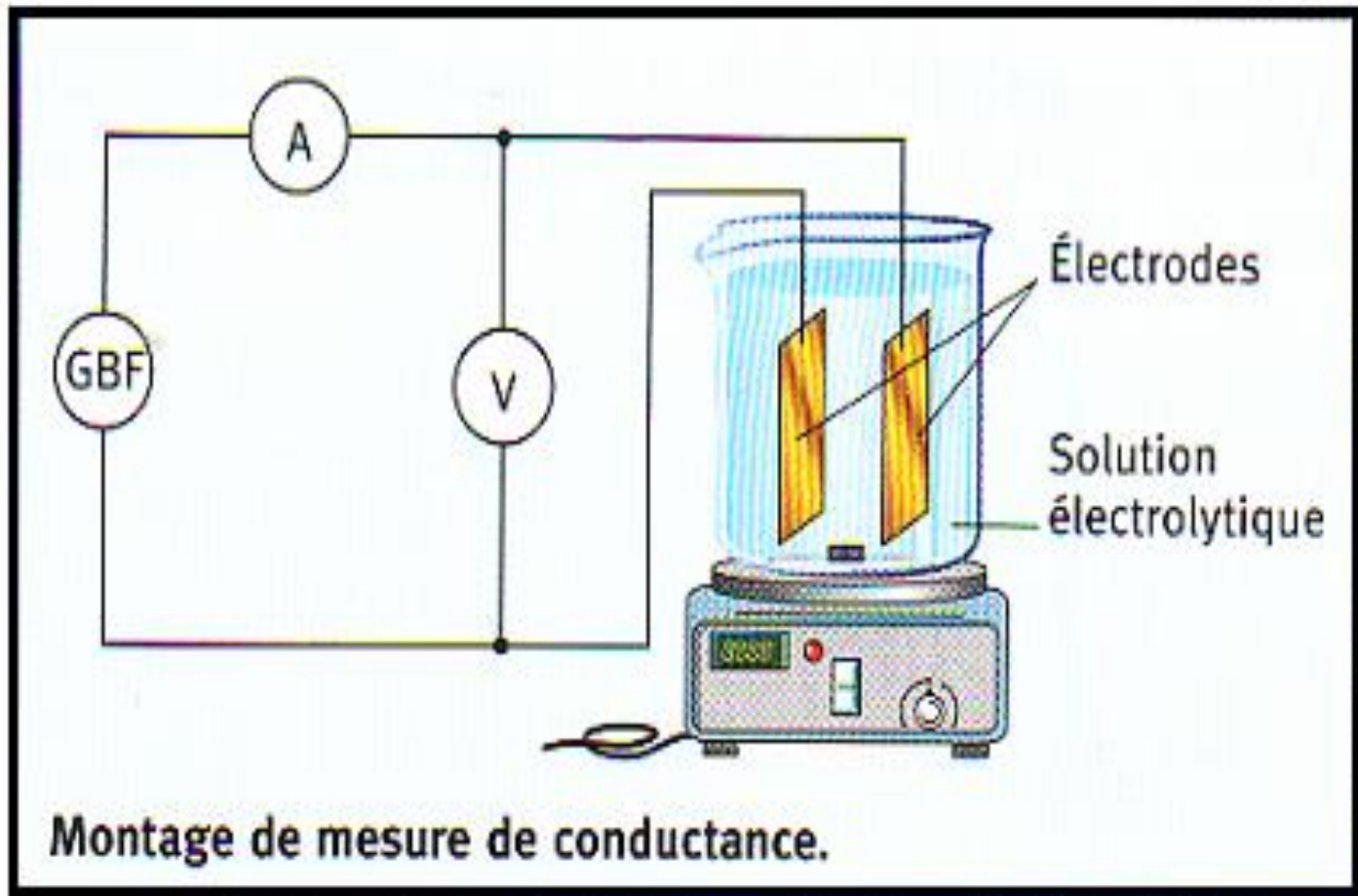
L'expérience montre que si l'on applique une tension alternative sinusoïdale, de valeur efficace U , entre deux électrodes situées en regard, plongeant dans une solution aqueuse électrolytique « suffisamment diluée », elle est alors parcourue par un courant alternatif sinusoïdal de valeur efficace I proportionnelle à U :

$$I = G.U \text{ donc } G = I/U$$



Le coefficient G est appelé conductance de la portion de solution comprise entre les deux électrodes en regard (figure précédente pour laquelle les électrodes en regard sont des plaques métalliques de forme rectangulaire). La conductance G caractérise l'aptitude de la portion de solution à conduire le courant électrique. L'ensemble des deux plaques rectangulaires en regard s'appelle " cellule conductimétrique". Unités internationales $G = I/U$ G est en siemens (S) quand I est en ampère (A) et U est en Volt (V).

On appelle "résistance" d'une portion de solution, la grandeur notée R , égale à l'inverse de la conductance $R = 1/G$ où R est exprimée en ohm (Ω) quand G est exprimée en siemens (S). Montage de mesure d'une conductance, il comprend :



VI-4-4-3-Densité de courant qui traverse l'électrolyseur

Tous les ions qui traversent la solution entre deux électrodes par seconde seront compris dans un cylindre de section S et d'une hauteur égale à la vitesse :

$v_- = U_- \cdot E$ (pour l'anion), $v_+ = U_+ \cdot E$, (U_- , U_+ sont la mobilité de l'anion et du cation)

donc dans un volume $V(\text{cm}^3) = S \cdot U_- \cdot E$ (la mobilité en cm^2/volts)

$(S \cdot U_- \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3}) = n_{\text{eq}}$ (nombre d'équivalent gramme)

$I^- = n_{\text{eq}} \cdot F = S \cdot U_- \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F$

$I^+ = n_{\text{eq}} \cdot F = S \cdot U_+ \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F$

Où F est le Faraday (96500 coulombs)

Pour un électrolyte binaire fort l'intensité de courant est :

$$I = I^+ + I^- = S \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F (U_+ + U_-)$$

$$i = I/S = E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F (U_+ + U_-)$$

Exemple : Un mélange de deux électrolytes, $\text{NaCl}(C_1 M)$, $\text{FeCl}_3 (C_2 M)$

$$i = 10^{-3} \cdot F \cdot E (U_{\text{Na}^+} C_1 + 3C_2 U_{\text{Fe}^{3+}} + U_{\text{Cl}^-} C_1 + 3U_{\text{Cl}^-} C_2)$$

Dans le cas général : $i = F.E 10^{-3} \sum_{i=1}^n Z_i . C_i . U_i$

Pour un électrolyte faible la densité de courant est :

$$i = F.E.\alpha.10^{-3} \sum_{i=1}^n Z_i . C_i . U_i$$

VI-4-4-4- Conductivité d'une solution électrolytique

On utilise par définition, le mot résistance pour un électrolyte comme un métal et par conséquent la résistance spécifique ou la résistivité ρ (Ohm.cm) comme la résistivité d'une colonne d'électrolyte de section 1 cm² et de longueur 1 cm avec un champ uniforme. Pour un électrolyte, on utilise souvent l'inverse de la résistivité

$$\lambda = 1/\rho$$

C'est la conductivité spécifique elle est donnée en Ohm⁻¹.cm⁻¹

On a $R = \rho L/S$; $U = RI$; implique que $U = (L/\lambda S).I$

La densité de courant $i = I/S$ et le champ électrique $E = U/L$

Donc $i = \lambda E$

D'après l'équation densité de courant précédente, la conductivité

$$\lambda = i/E = F.10^{-3} \sum_{i=1}^n Z_i . C_i . U_i$$

Pour un électrolyte binaire :

$$\lambda = F.10^{-3} C (U_+ + U_-) \quad \text{Relation de Kohlrausch}$$

VI-4-4-5- Conductivité équivalente

Suivant la relation précédente de la conductivité, λ varie en fonction de la concentration et s'annule lorsque $C \rightarrow 0$ c-à-d en absence d'électrolyte.

On appelle une conductivité équivalente la quantité :

$$\Lambda = 10^3 \lambda / C_{\text{eq}} \quad C_{\text{eq}} \text{ en équivalent-gramme/L}$$

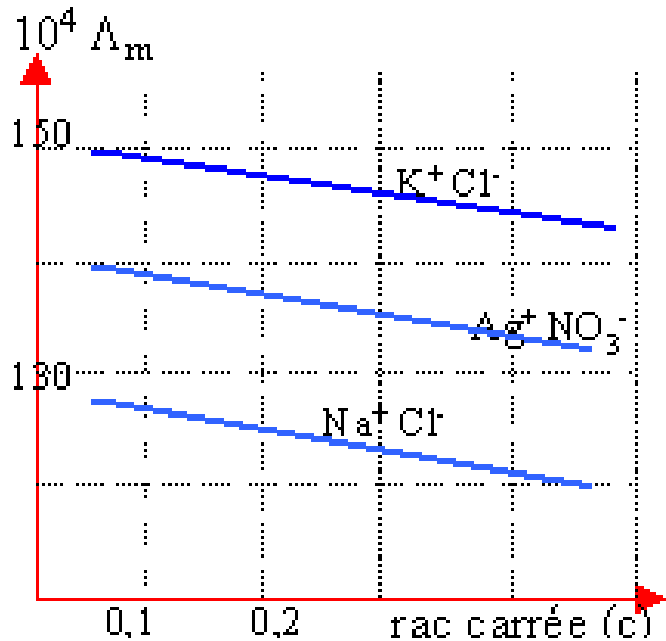
La relation de Kohlrausch peut s'écrire :

$$\Lambda = F \cdot (U_+ + U_-) \text{ pour un électrolyte fort}$$

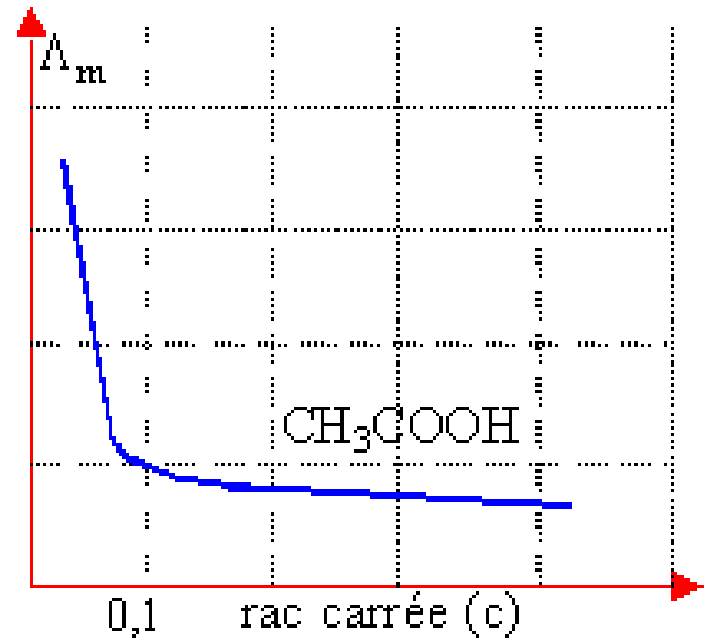
$$\Lambda = F \cdot \alpha \cdot (U_+ + U_-) \text{ pour un électrolyte faible}$$

La représentation graphique de $\Lambda = f(\sqrt{C_{\text{eq}}})$ peut classer les électrolytes en deux catégories :

Les électrolytes forts, pour les quels les courbes sont presque linéaire alors que les électrolytes faibles pour les quels les courbes représentent des courbures même aux faibles concentrations



Electrolytes fort



Electrolyte faible

Pour les électrolytes forts, on peut facilement déterminer la conductivité équivalente limite Λ_∞ lorsque $C_{eq} \rightarrow 0$ suivant cette relation : $\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{C_{eq}}$ a est une constante qui dépendant de la nature du solvant.

- pour un électrolyte faible, la détermination de Λ_∞ par extrapolation sur la courbe est infiniment moins sur que pour un électrolyte fort alors :

$$\Lambda = F \cdot \alpha \cdot (U_+ + U_-)$$

A obéit à la loi de dilution d'OSTWERTD

$$[C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)] = K \quad \text{quand } C \rightarrow 0 \quad \alpha \rightarrow 1$$

$$\text{Donc } \Lambda_\infty = F \cdot (U_+ + U_-)$$

$$\text{On déduit} \quad \alpha = \Lambda / \Lambda_\infty$$

On remplaçant dans l'équation d'OSTWERTD

$$C\Lambda = K \Lambda_\infty^2 / \Lambda - K \Lambda_\infty$$

Avec cette relation on peut tracer la droite $C\Lambda = f(1/\Lambda)$ et on détermine K et Λ_∞

$$\text{La conductivité équivalente d'une solution } \Lambda_{\text{sol}} = \sum_{i=1}^n \Lambda_i$$

où Λ_i est la conductivité équivalente ionique.

On a aussi $\Lambda = 10^3 \lambda / C_{\text{eq}}$, pour une solution

$$\sum_{i=1}^n \Lambda_i = 10^3 \sum_{i=1}^n \lambda_i / C_{\text{eq}i} \rightarrow \sum_{i=1}^n \lambda_i = 10^{-3} \sum_{i=1}^n \Lambda_i C_{\text{eq}i} = \lambda_{\text{sol}}$$

C'est la conductivité spécifique d'une solution de n ions

VI-4-4-6- Titrage conductimétrique

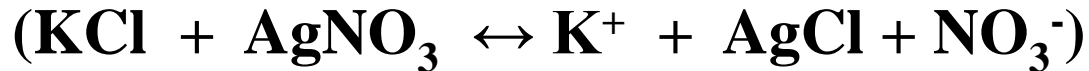
Le dosage conductimétrique est basé sur la variation de la conductivité λ d'une solution électrolytique lors d'un ajout d'un réactif susceptible de réagir sur cette solution

Exemple :

- dosage acido-basique:



-dosage par précipitation



Généralement, le titrage s'effectue en utilisant un réactif 10 à 20 % plus concentré que la solution à doser de façon à ce qu'on néglige la dilution. Une fois le point équivalent est atteint, la variation de la conductivité est due à l'excès du réactif

VI-4-4-7- Formes des courbes de titrage

A/ Dosage d'une solution d'électrolyte fort par un électrolyte fort



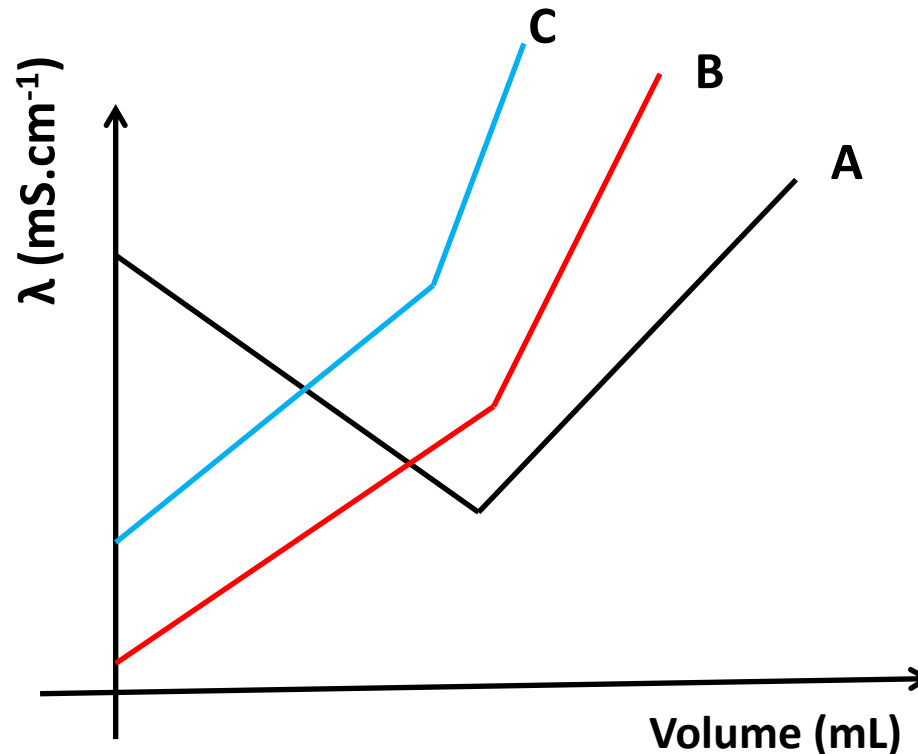
B/ Dosage d'un électrolyte faible par un réactif fort



C/ Dosage d'un électrolyte fort qui provient d'un acide faible plus un réactif fort



Courbes



VI-5- Applications pharmaceutiques

Les mesures des quantités de matière ont une importance capitale dans le domaine de la santé. Elles donnent lieu à de nombreuses analyses comme celles de certaines espèces chimiques contenues dans le sang. Si la valeur de leur concentration n'est pas comprise dans un intervalle donné, une pathologie est alors détectée.

Ex: Chlorure de sodium dans le sérum et autres

Espèce analysée	Normes de concentration molaires (mmol.L ⁻¹)
Calcium	2,25 - 2,5
Chlorure	95 - 105
Sodium	135-150
Potassium	3,5-5,5
Magnésium	0,75 - 1
Phosphore	0,8 - 1,35
Bicarbonates	22 - 30
Fer	10 à 30µmol
Glucose	3,6 à 5,5
Protéines totales	65 à 75 g/l
Urée	3 à 8
Créatinine	0,053 à 0,115
Glycémie à jeun	4,45 à 6,40
Cholestérol total	4,00 à 6,50
Triglycérides	0,34 à 1,70
Cholestérol HDL	1,00 à 1,95

On donne les informations suivantes :

– l'urée a pour formule $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$;

– la créatine ou acide méthylguanidino-acétique est une substance azotée ; c'est un produit intermédiaire du métabolisme des protides ; elle est transformée en créatinine par réaction interne ;

– la glycémie représente le taux de glucose dans le sang (l'augmentation de la glycémie, hyperglycémie, est le signe essentiel du diabète) ; la formule semi-développée du glucose est :



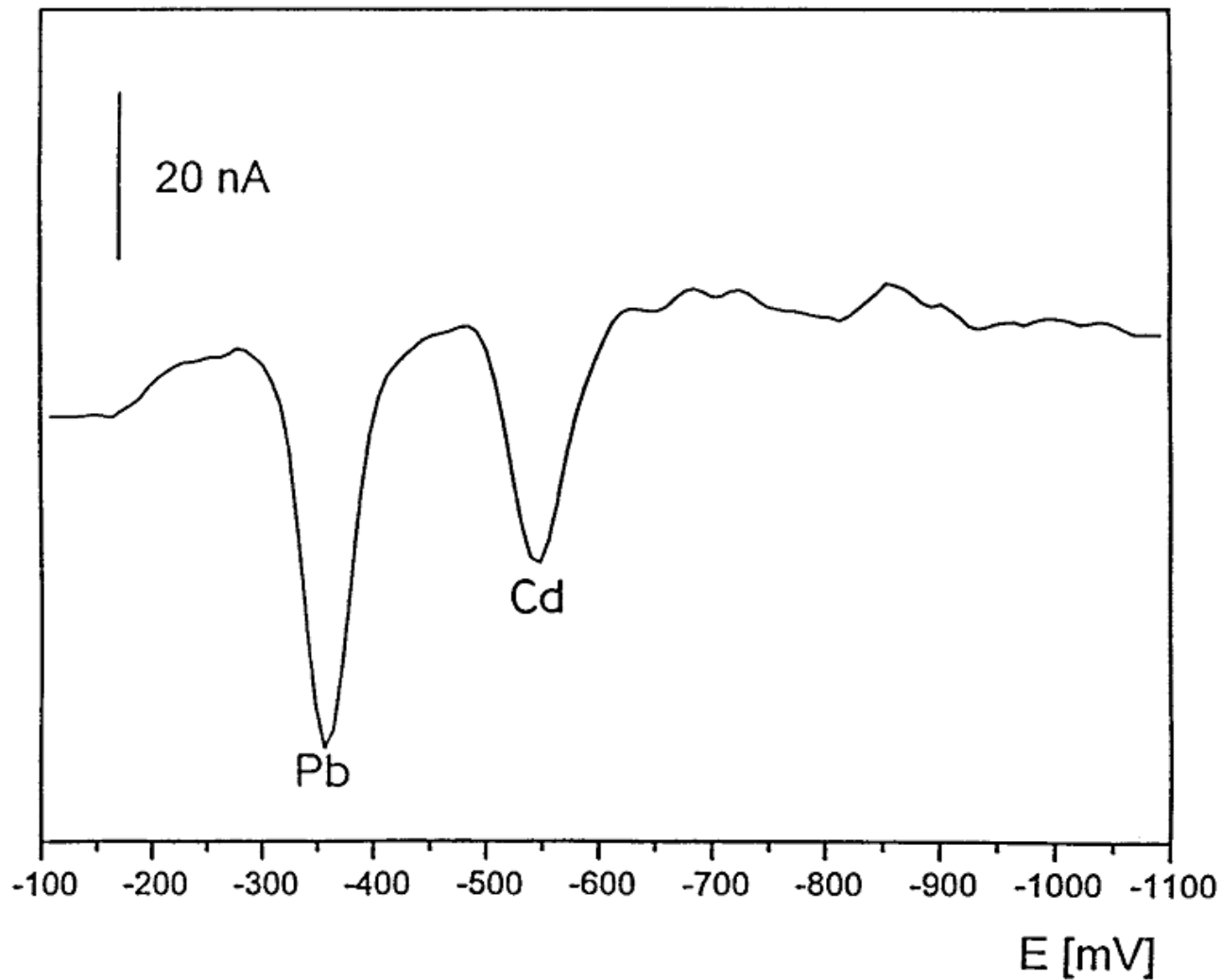
– le cholestérol est une molécule complexe de formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$ le cholestérol HDL (high density lipoprotéins), de même formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$, aide à la protection des vaisseaux ;

– les triglycérides sont des triesters du glycérol (ils représentent 95 % des corps gras).

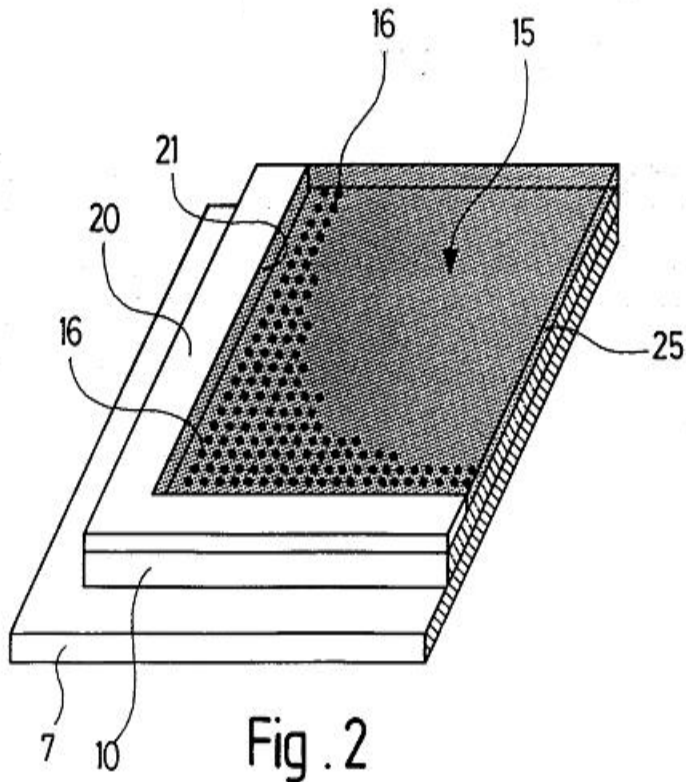
La masse molaire moyenne des triglycérides rencontrés dans le sang est : $M = 887 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exemple : élimination de Plomb et cadmium

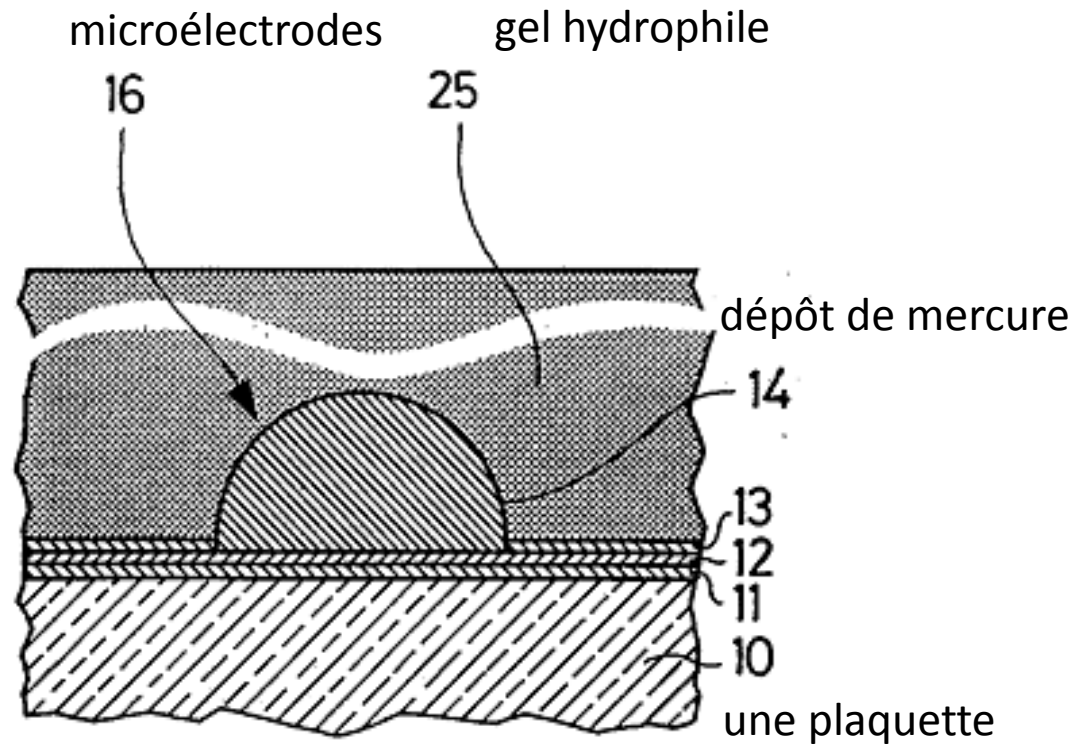
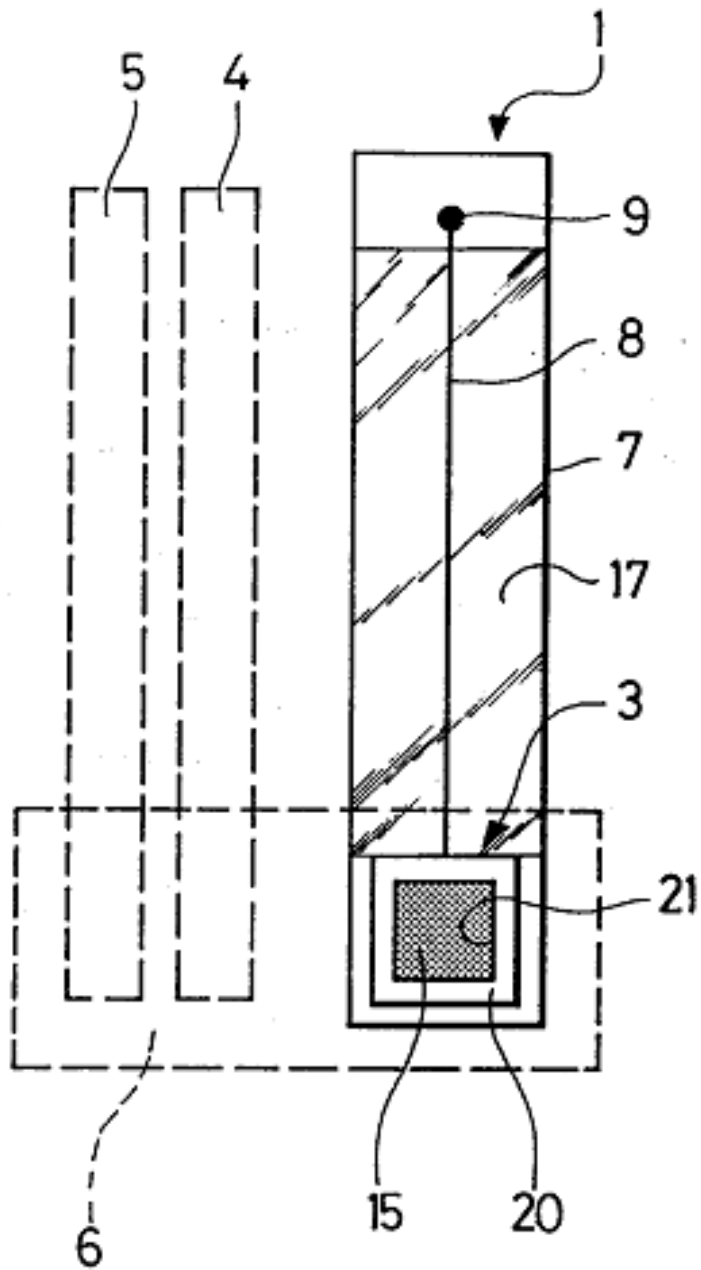
I (nA)



Microcapteurs et microsystèmes électrochimiques intégrés fiables pour l'analyse chimique directe de composés en milieux aqueux complexes



Microcapteur pour mesures électrochimiques permettant de déterminer dans un milieu aqueux la concentration ou le gradient de concentration d'au moins un composé chimique de faible taille ou masse moléculaire sous forme organique, minérale, neutre ou ionique, comprenant un réseau (15) de microélectrodes (16), conformé sur une plaquette (10) supportée par un substrat isolant (7), et relié à un contact permettant de le connecter à un appareil de mesure par au moins un conducteur protégé par un revêtement isolant, caractérisé en ce que le dit microcapteur est totalement recouvert par un gel hydrophile (25) inerte vis-à-vis du composé chimique, ayant un taux d'hydratation d'au moins 70 % et une épaisseur d'au moins 10 fois supérieure à la taille des microélectrodes (16), et microsystème électrochimique intégré le comprenant.

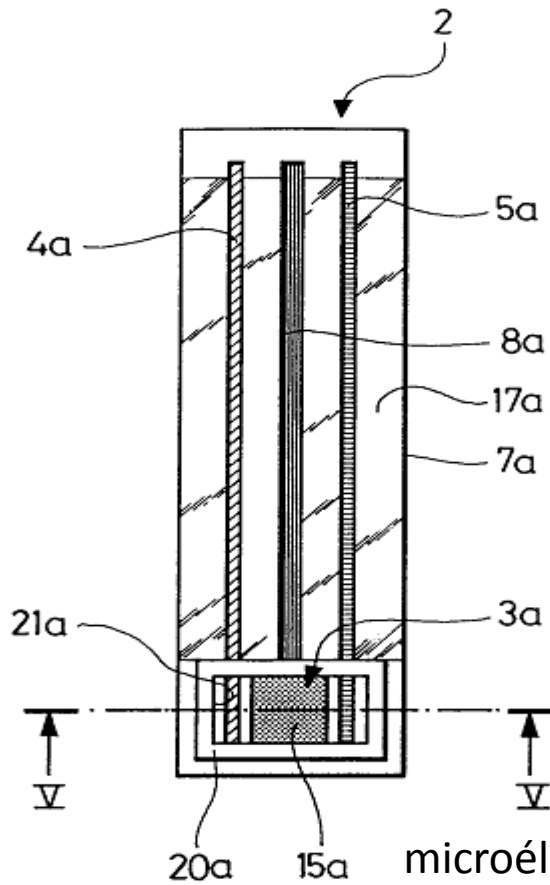


un substrat (7) isolant,

16

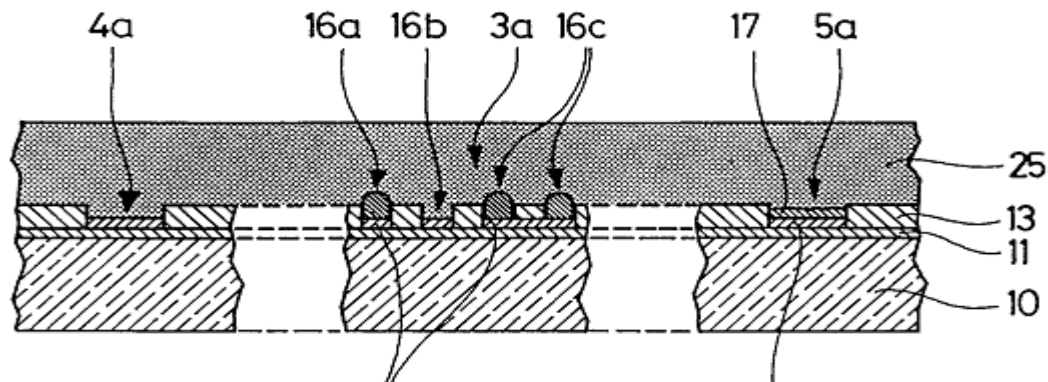
15

une électrode auxiliaire en Ir 4a



5a une électrode de référence Ir/IrO₂
conducteurs 8a recouvert d'un
revêtement isolant 17a
revêtement isolant (17, 17a),

20a 15a microélectrodes (16), de façon individuelle (16a,
16b) ou par groupes (16c),



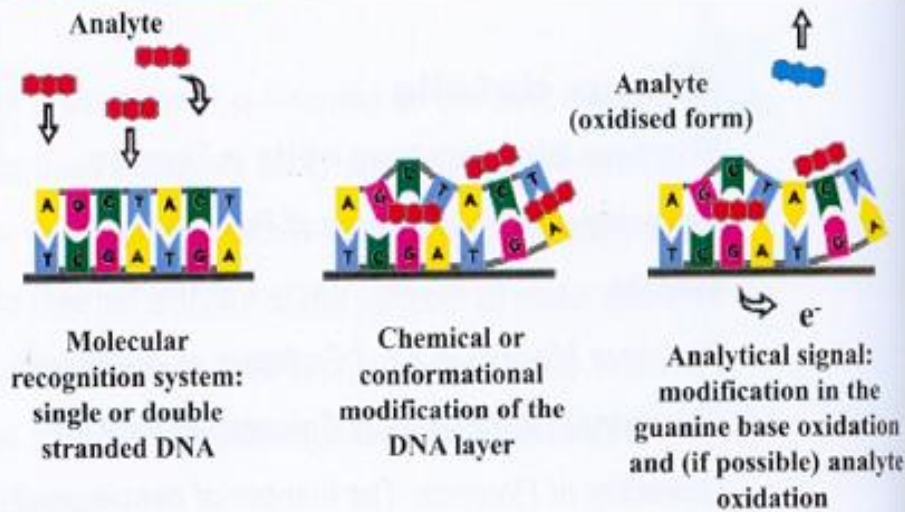
■ **Application** des biocapteurs électrochimiques :

- Mesure de substrats
- Mesure de métabolites
- Mesure de matière oxydable
- Mesure d'inhibiteurs enzymatiques
- **Biocapteurs à ADN**
 - ◆ Oxydation électrochimique de la guanine
 - ◆ Fonction de l'état d'hybridation de l'ADN
 - ◆ Permet la reconnaissance d'ADN

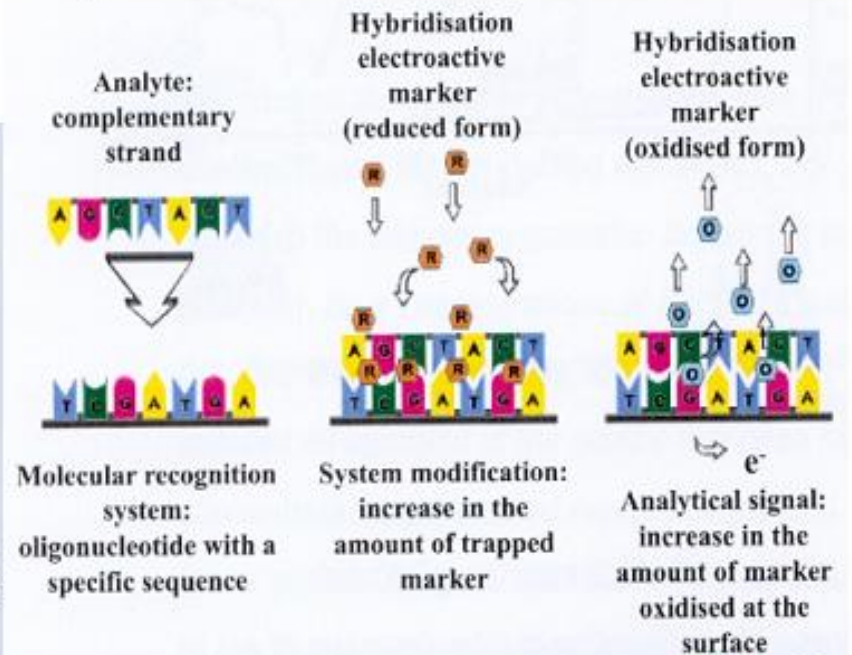
Biocapteur électrochimique : 'hybridation' ADN

Université de Florence

Biocapteur électrochimique pour détection de l'hybridation de l'ADN



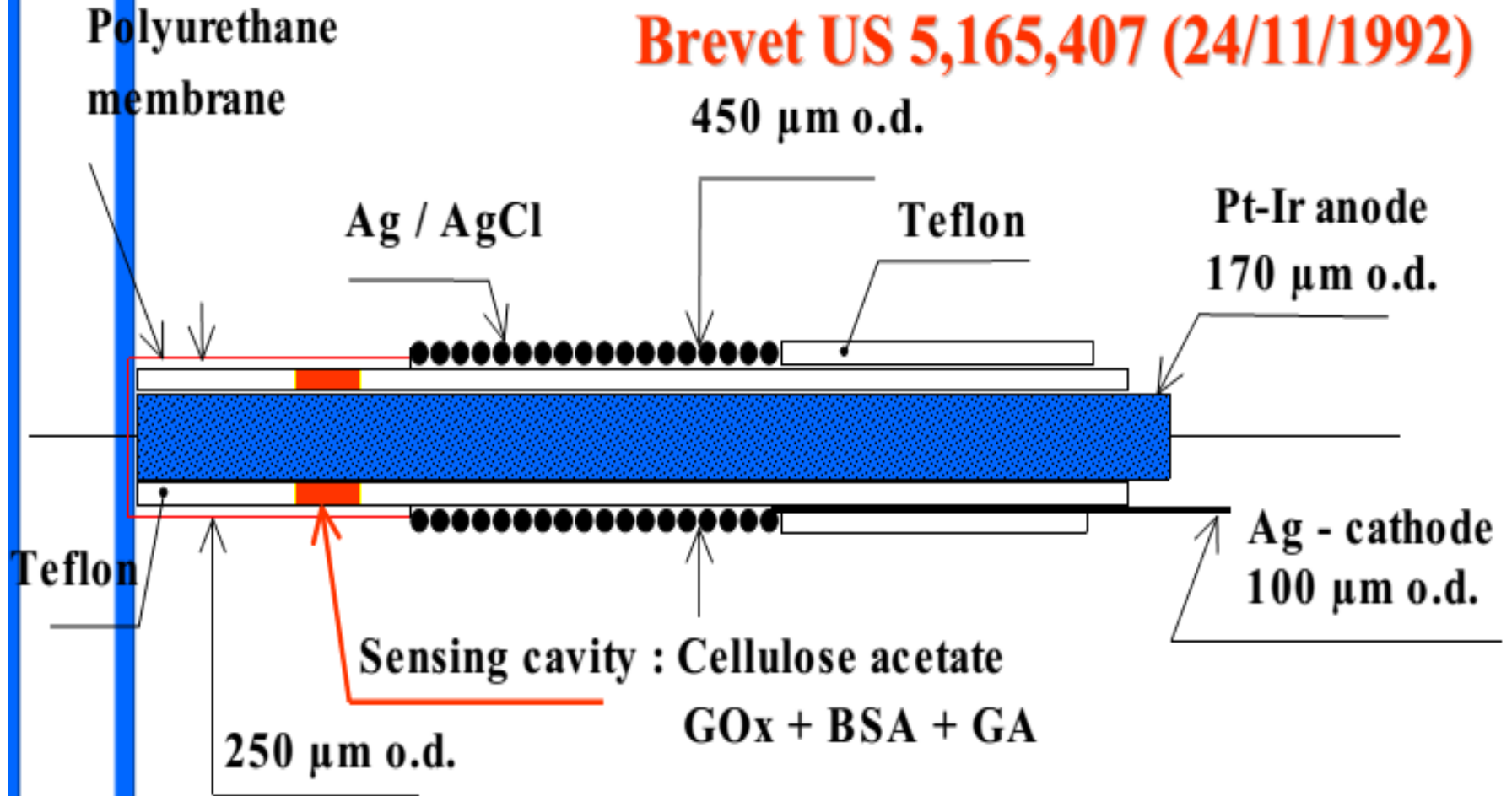
Biocapteur électrochimique pour molécules se liant à ADN



Biocapteur implantable (KU, Paris 12,

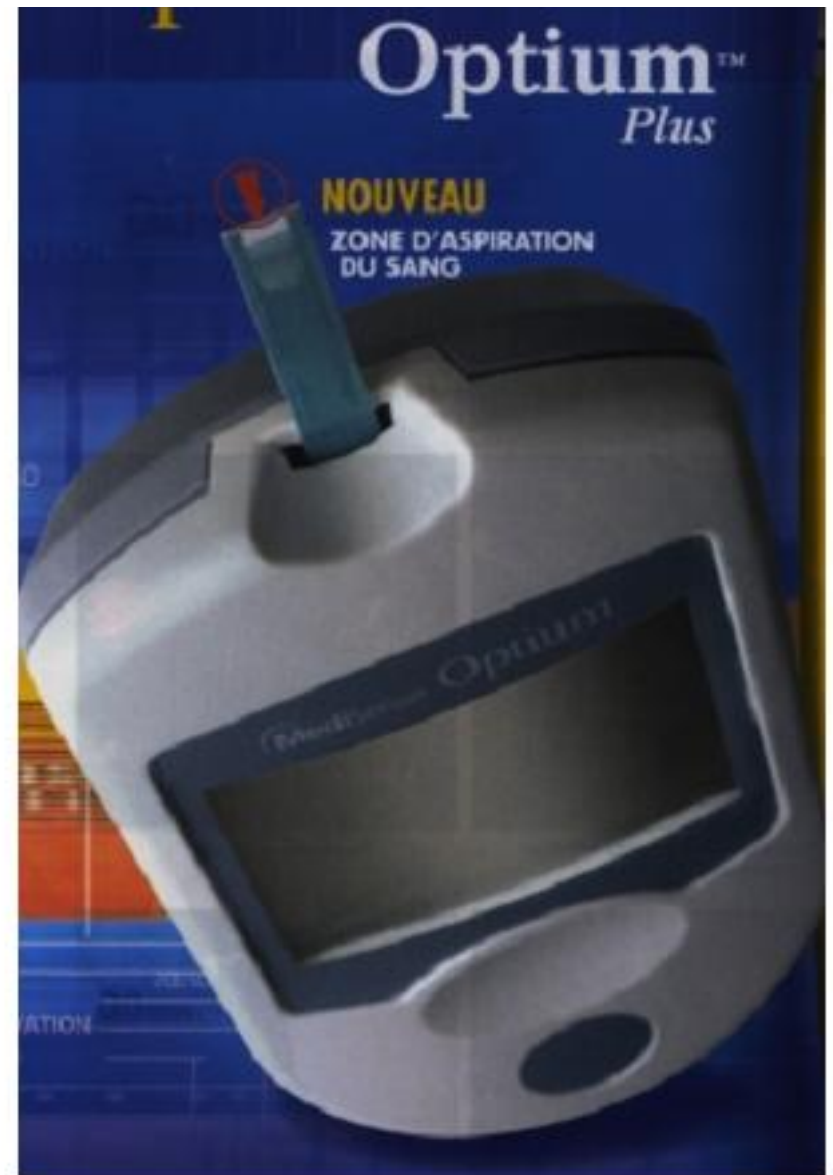
INSERM)

Brevet US 5,165,407 (24/11/1992)



■ **Biocapteur
jetable (MediSense)**

- **Languette à usage unique avec zone d'insertion-
aspiration de la goutte de sang**



■ Que retenir ?

- **Biocapteurs à substrats: les plus étudiés, publiés, brevetés, commercialisés**
- **Marché agro-alimentaire mais surtout médical**
 - ◆ **Diabète = maladie touchant une part importante de la population et entraînant des problèmes importants: reins, vision...**
 - ◆ **Nécessite la mesure multi quotidienne de la glycémie sanguine (pour injection d'insuline)**
 - ◆ **2 approches complémentaires**
 - Capteur à usage unique
 - Capteur implanté in vivo