

Laboratoire de chimie analytique  
Département de pharmacie  
Faculté de médecine  
Annaba

# Les méthodes électrochimiques



DR HARZALLAH

# Objectifs

- ✓ Introduire des notions de bases nécessaires à l'étude des réactions électrochimiques.
- ✓ Connaitre:
  - \* les différents types d'électrodes.
  - \* Les méthodes électrochimiques.
  - \* Les applications

# Plan

## 1- Introduction

## 2- Généralités

### 2- Les électrodes:

2-1 Electrodes de référence

2-2 Electrode indicatrice

a- Electrodes indicatrice métalliques

b- Electrodes indicatrice membranaire

### 3- Méthodes d'analyses électrochimique:

3-1 Potentiométrie.

3-2 Ampérométrie.

3-3 Coulométrie.

3-4 Conductimétrie.

## 4- applications.

# Introduction

Parmi les méthodes courantes de contrôle analytique les méthodes électrochimiques sont largement utilisées dans le contrôle des matières premières et des produits finis dans le **domaine pharmaceutique**:

- Mesure du pH et de la conductivité des solutions, des sirops...
- Détection en chromatographie.
- Microdosage de l'eau (Karl Fisher).
- Détermination de la pureté de nombreuses matières premières.

# Définition

La réaction électrochimique est un processus englobant l'ensemble des phénomènes associés au transfert de charge électrique à travers l'interface électrochimique formée par la mise en contact d'une **électrode** (conducteur électronique) et un **électrolyte** (conducteur ionique) dont le siège est une cellule électrochimique.

# Historique

- # 1786 –**GALVANI**: 2 métaux + muscle de grenouille = électricité
- # 1800 –**VOLTA**: Première pile obtenue par empilement de cuivre et de zinc séparé par un linge humidifié par une solution saline ou acide.
- # 1829 –**BECQUEREL**: Séparation des compartiments
- # 1834 –**FARADAY**:  
Electrolyse et lois de Faraday  
Introduction de la notion de rendement.
- # 1836 –**DANIELL**: La pile de DANIELL
- # 1859 –**PLANTE**:  
L'accumulateur au plomb
- # 1866 –**LECLANCHE**  
La pile saline Zn-MnO<sub>2</sub>
- # 1887-**ARHENIUS**:  
Théorie de la dissociation ionique  
Théorie des acides et des bases
- # 1901 –**JUNGER ET EDISON**: Les accumulateurs alcalins

# Généralités

# électro chimie

Electricité



Déplacement des e-



réaction chimique

oxydoréduction





# R<sup>a</sup> d'oxydoréduction => couple Ox/Red

Oxydant: capte les e<sup>-</sup> => réduction: gain d'e<sup>-</sup>  
Réducteur : cède les e<sup>-</sup> => oxydation : perte d'e<sup>-</sup>



Potentiel « E » => équation de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log[\text{Ox}]/[\text{Red}]$$



$R^a$  milieu homogène: redox

$R^a$  milieu hétérogène: électrolyse

# Systeme électrochimique

## Cellule électrochimique

Dispositif constitué de deux compartiments, comportant chacun une électrode (une demi cellule) plongée dans une solution d'électrolyte :

1- Pile=c. galvanique  
=c. voltaïque

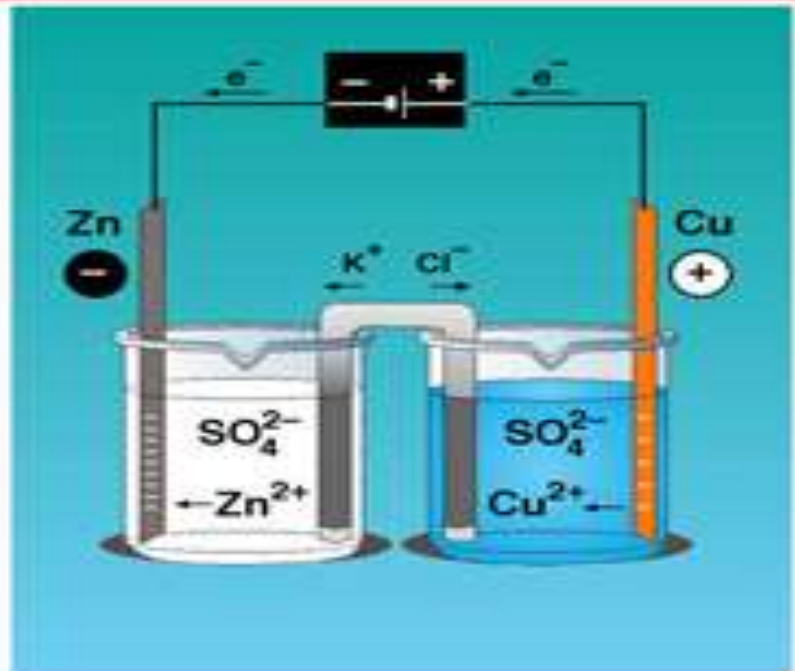
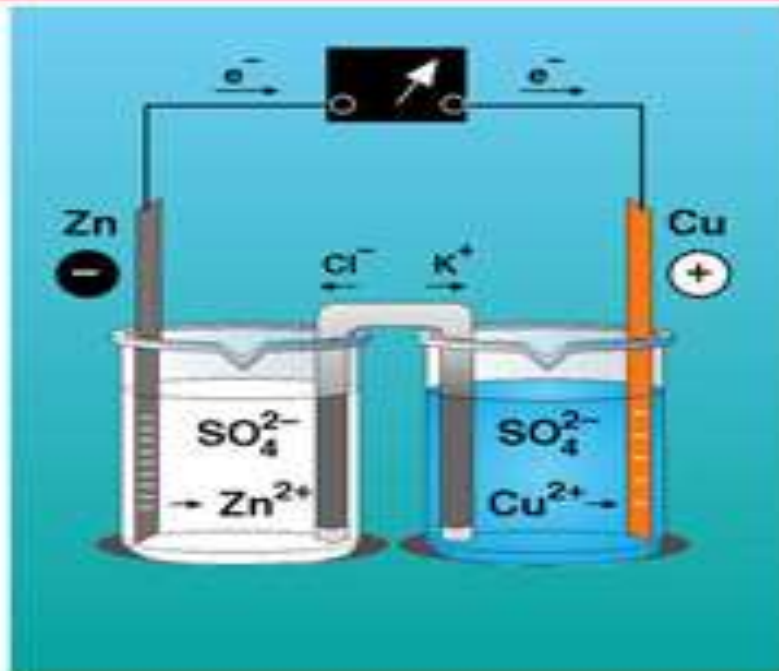
2- cellule électrolytique

## La pile:

Réaction spontanée  
 $ddp > 0$

## La cellule à électrolyse

Réaction non spontanée =>  
application d'une ddp



# Systeme electrochimique

1- Composition d'une cellule electrochimique :

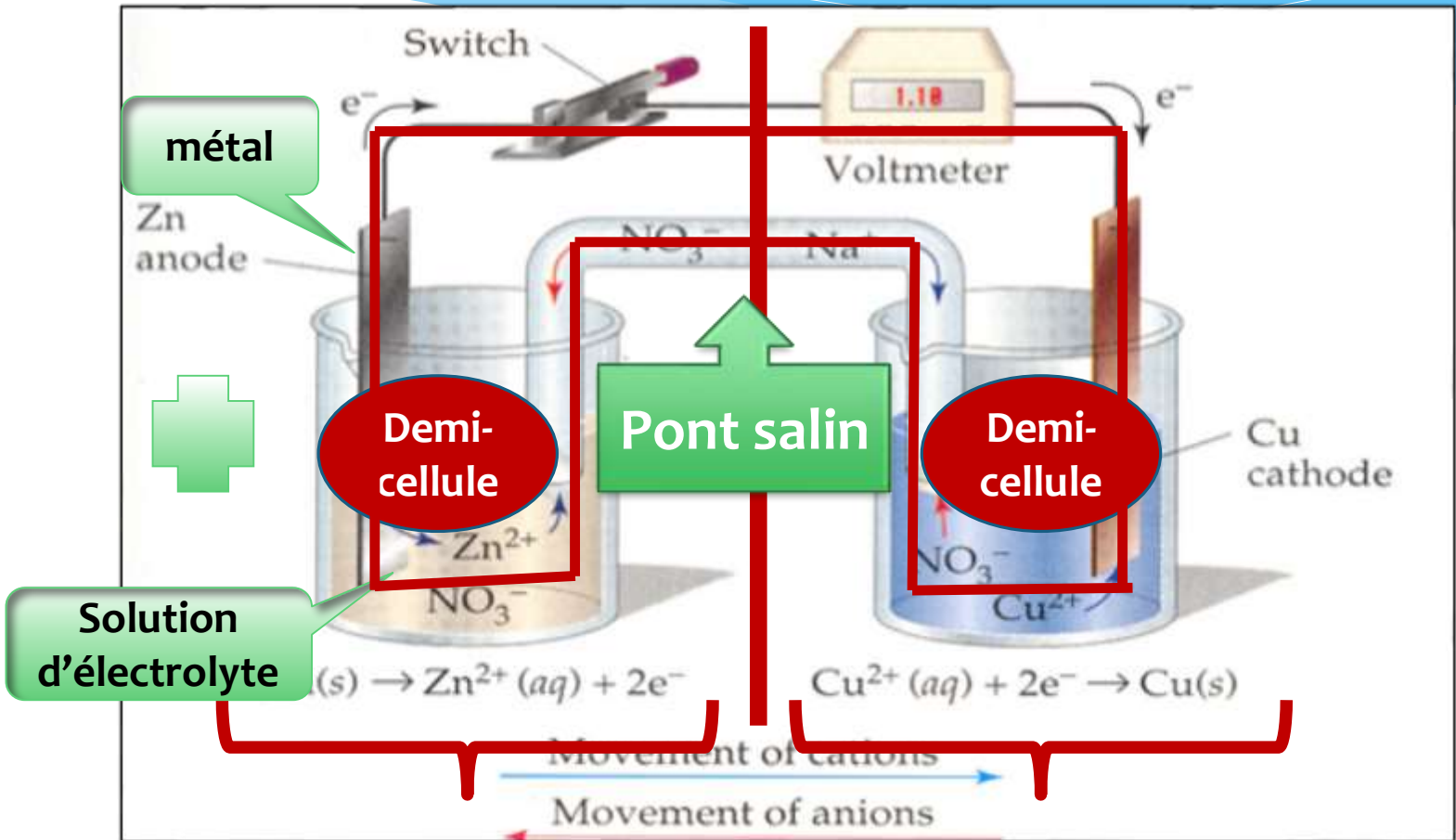


Schéma représentant la composition d'une cellule électrochimique (pile Daniell)

E  
L  
E  
C  
T  
R  
O  
D  
E

# Systeme électrochimique

## 2- processus électrochimique:

Le processus électrochimique est basé sur le transport de:

- **La charge** : électrons et les ions.
- **La matière**: espèces consommées ou produites, qui se déplacent suivant trois phénomènes différents.

Transport de charge

# Système électrochimique

- 1- les électrodes => e<sup>-</sup>
- 2- les électrolytes+ jonction => ions + courant électrique
- 3- à la surface de l'électrode=> R redox

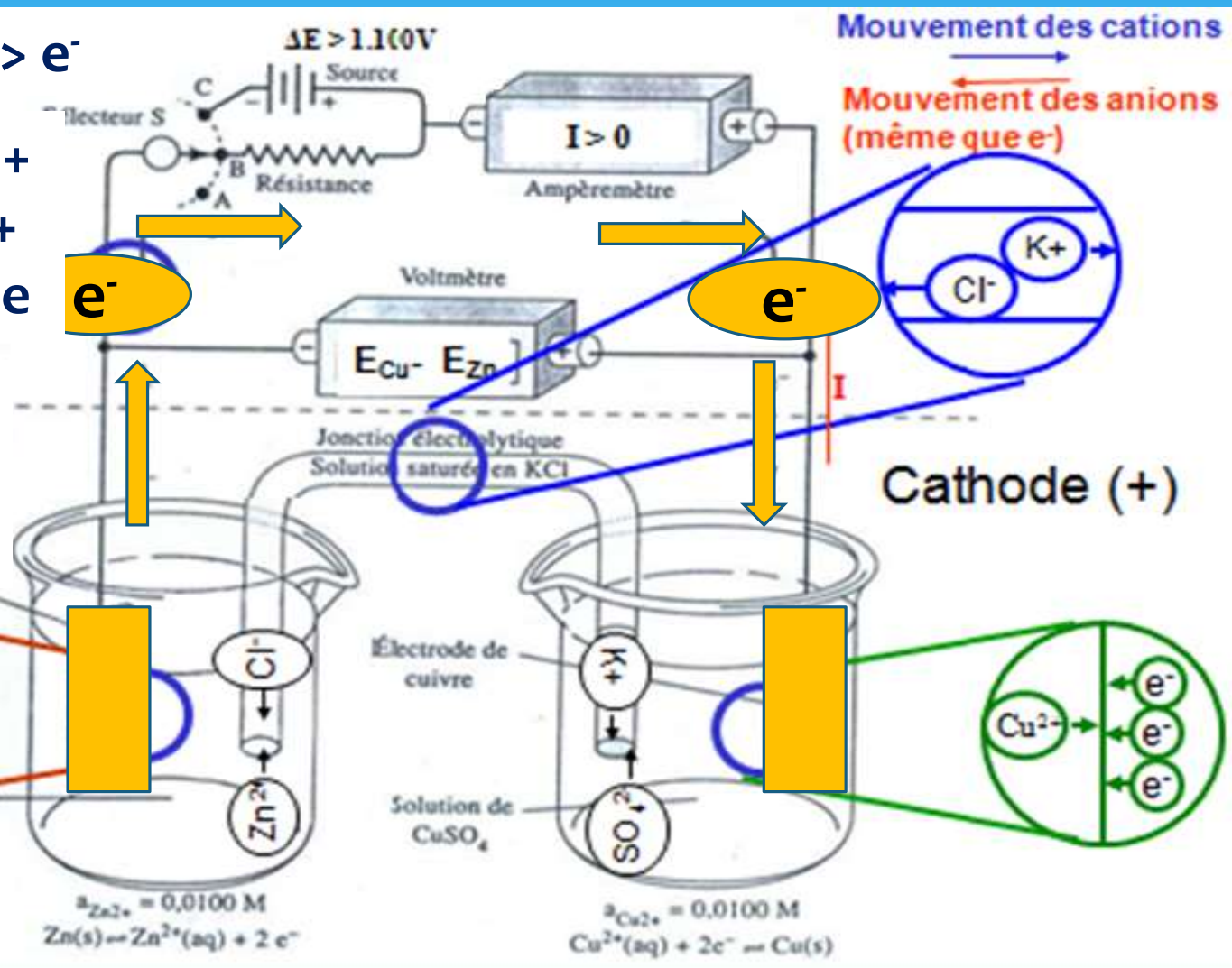


Schéma : conduction d'une cellule électrochimique

# Systeme électrochimique

Transport  
de matière

phénomène	cause	siège	Espèces
<b>Diffusion</b>	Gradient de concentration	Interface métal-solution	Espèces électroactives
<b>Convection</b>	Agitation mécanique ou /et thermique	Cœur de la solution	Toutes les espèces
<b>Migration</b>	Champ électrique	Interface métal-solution + cœur de la solution	Espèces chargées



# Systeme électrochimique

## 3- Fonctionnement:

entièrement déterminés par les caractéristiques du circuit extérieur sélectionné par le contacteur S

**a- Circuit ouvert (courant nul) : Sélecteur en position S-A;**

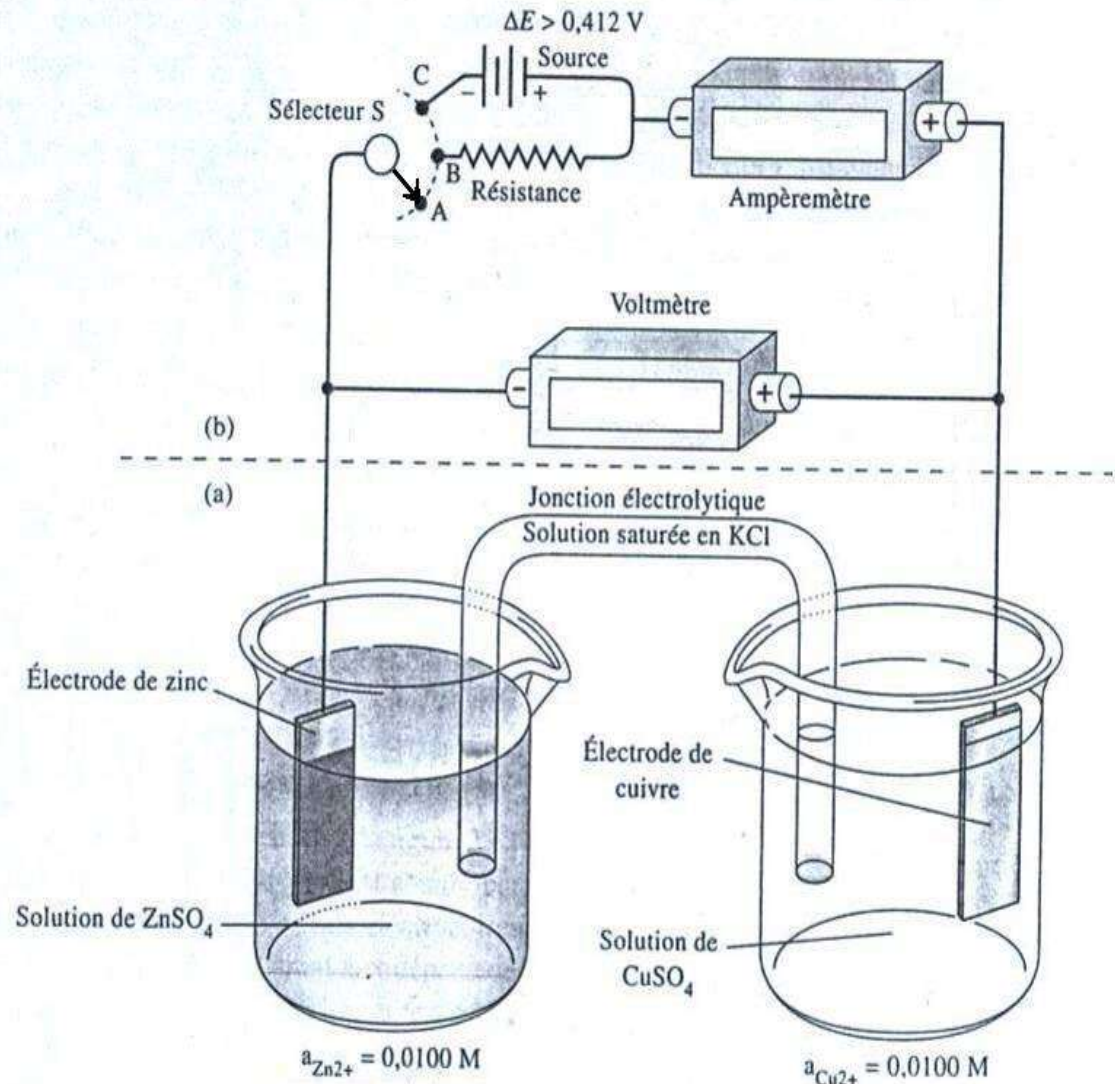
Les électrodes ne sont pas connectées, le circuit est dit

« ouvert » (il ne circule aucun courant):

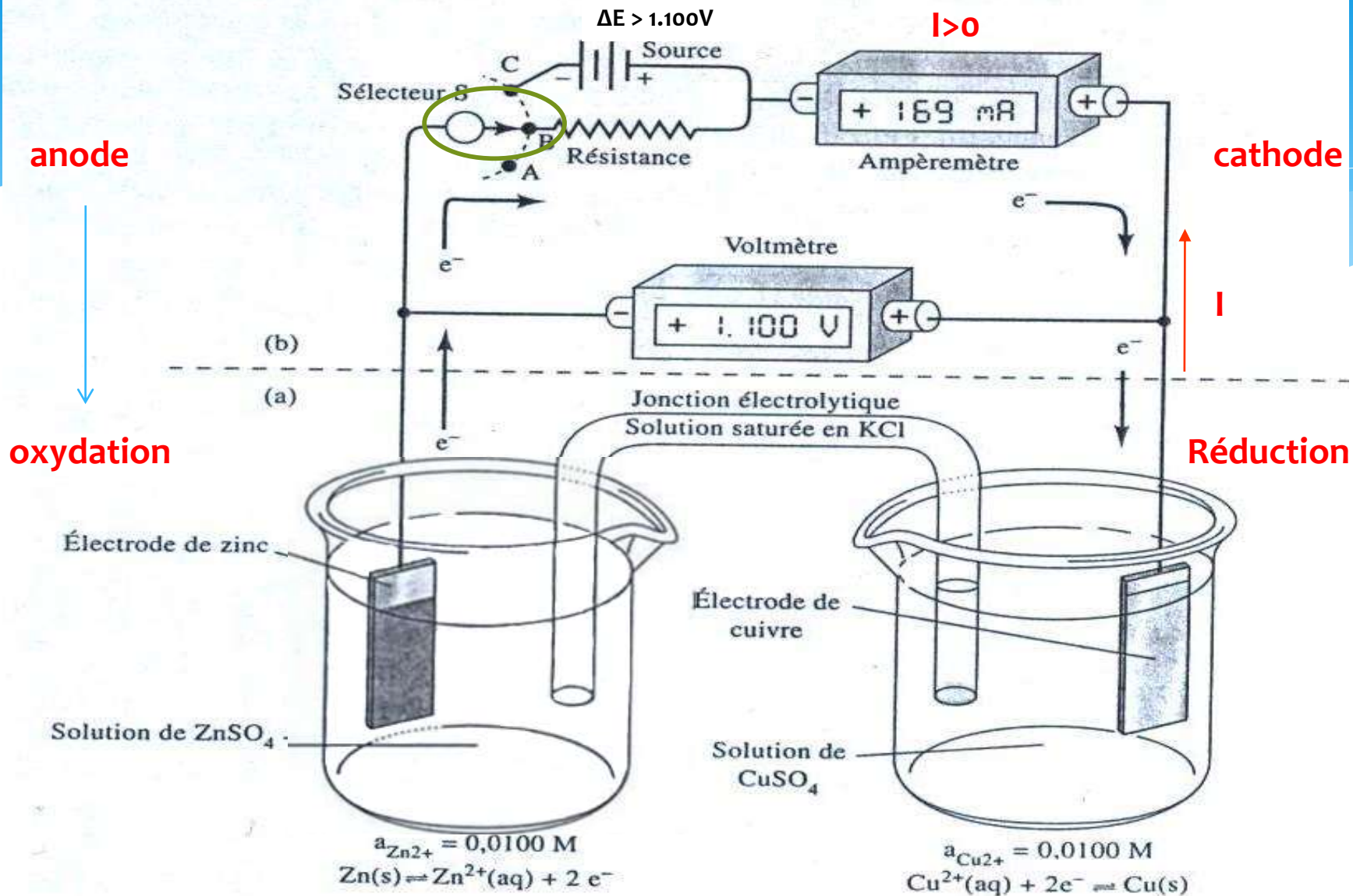
**b- mode galvanique (pile) : Contacteur en position S-B**  
**(Circuit fermé)**

**C- Cellules électrolytique : Contacteur en position S-C**

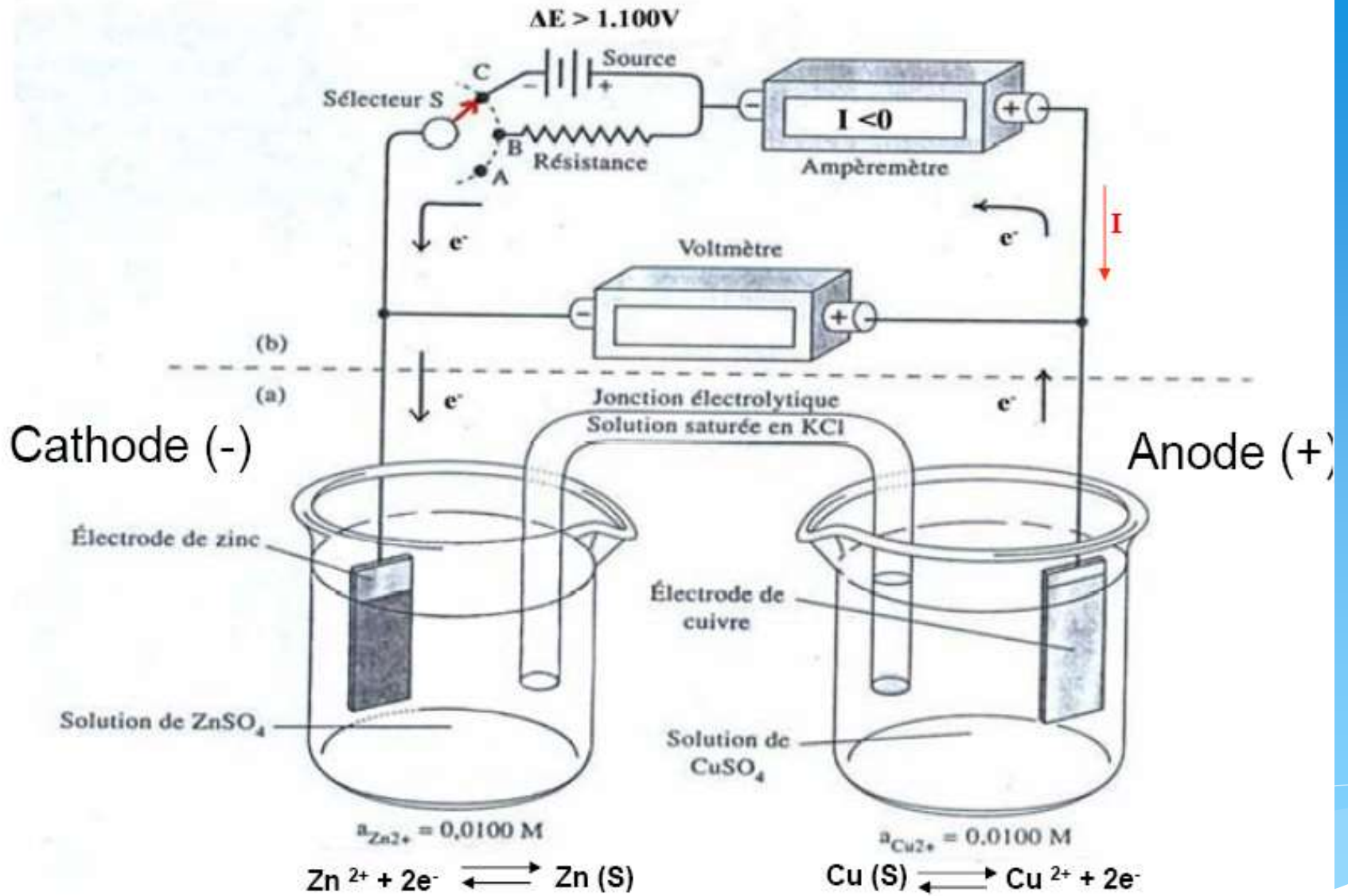
- Le courant ne circule pas
- La composition de la solution au voisinage des électrodes ne change pas
- Utilisé en potentiométrie



**Figure: Circuit ouvert (courant nul)**



**Pile : cellule galvanique**



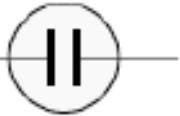
**Circuit fermé : régime d'électrolyse**

# Convention

Les électrodes n'ont pas le même signe suivant qu'on fonctionne en *pile* ou en *électrolyseur*.

**Pile:** anode : -  
cathode: +

**Électrolyseur:** anode: +  
cathode: -

Symbole de l'électrolyseur: 

On a toujours :

- **Anode** : **oxydation**
- **Cathode** : **réduction**

## 4- courant électrique:

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface **métal-solution** résultent de :

### ➤ **Courant faradique :**

Réactions avec **transferts d'e<sup>-</sup>** (oxydoréduction faradique)

Obéit à la lois de Faraday :

$$Q_{\text{esp produites}} \approx Q_{\text{courant faradique}}$$

### ➤ **Courant non faradique:**

✓ Existence d'une **double couche** à l'interface **métal/solution**

(e<sup>-</sup> demeure à la surface d'électrode)

✓ **Absence** de courant faradique pour des raisons **cinétiques** ou **thermodynamiques**.

Le courant électrique est caractérisé par deux paramètres:

- L'intensité ( $I$ ) mesurée par l'ampèremètre
- La différence de potentiel (ddp ou  $\Delta E$ ) mesurée par le voltmètre



# Courbe intensité-potentiel

- A l'équilibre, le potentiel de l'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E_{eq} = E^{\circ} + 0,06/n + \log a_{ox} / a_{Red}$$

Échange d'e<sup>-</sup> entre interface et électrolyte à la surface de l'électrode:

$I > 0 \Rightarrow$  oxydation  $\Rightarrow$  courant anodique

$I < 0 \Rightarrow$  réduction  $\Rightarrow$  courant cathodique

Supposons que l'on porte cette électrode à un potentiel:

$E > E_{eq}$ : elle est alors le siège d'une oxydation

$E < E_{eq}$ : elle est alors le siège d'une réduction



# *Courbe intensité-potentiel*

Les réactions électrochimiques se produisent à une vitesse de proportionnelle à l'intensité du courant qui passe dans l'électrode :

$$| I | = n.F.v$$

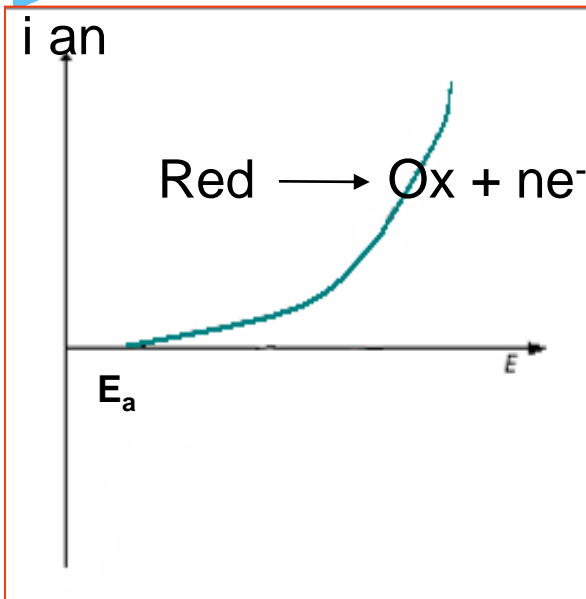
**I**: Intensité du courant (A)

**n**: le nombre d'électrons échangé

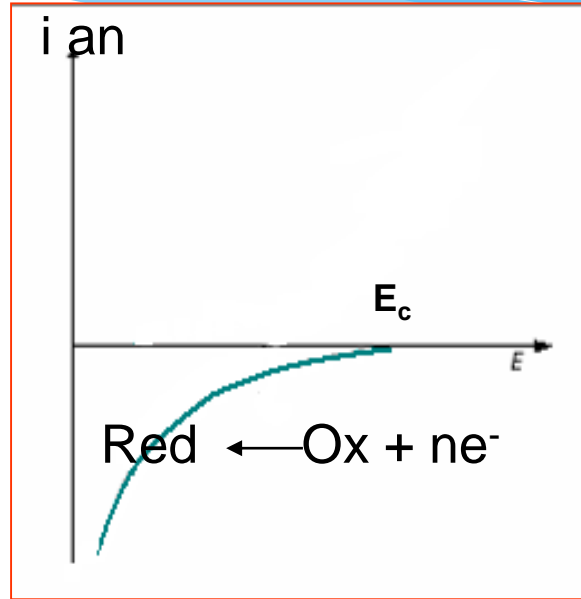
**F**: la constante de Faraday = 96485 C/mol

# VI .COURBES INTENSITE-POTENTIEL

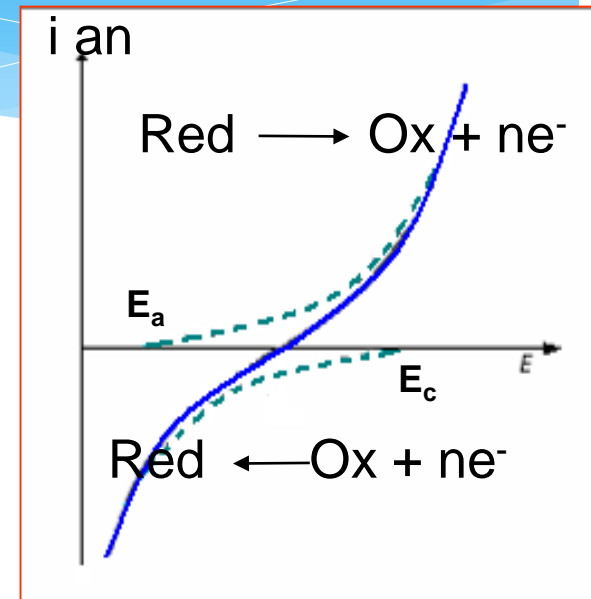
## Systeme rapide (réversible) $E_a < E_c$



Red



Ox



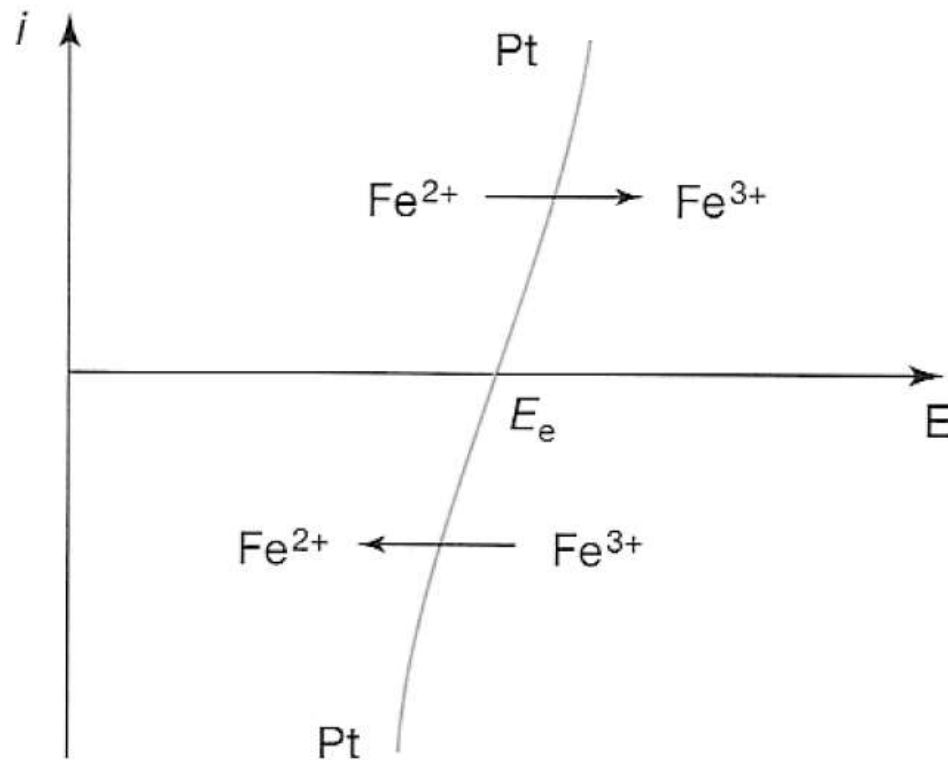
Red + Ox

La pente est remarquable au voisinage  
au  $E_{eq}$

## Systemes rapides:

### Exemple d'un systeme rapide

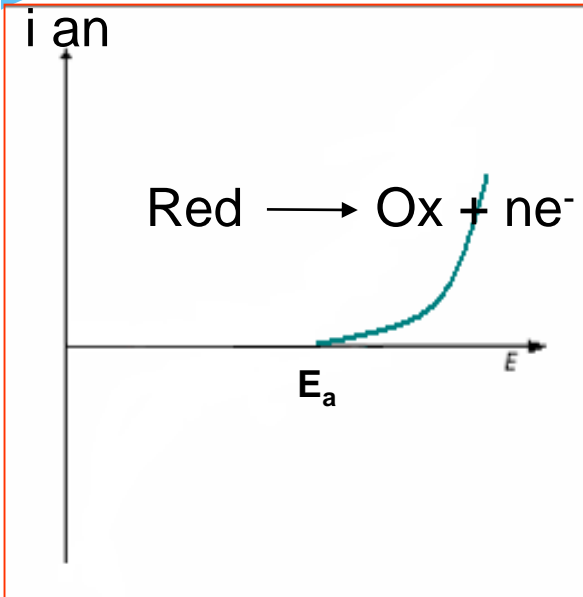
Couples d'ions monoatomique sur electrode metallique  
( $M^{n+}/M^{p+}$  sur Pt)  $\rightarrow$  ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur Pt)



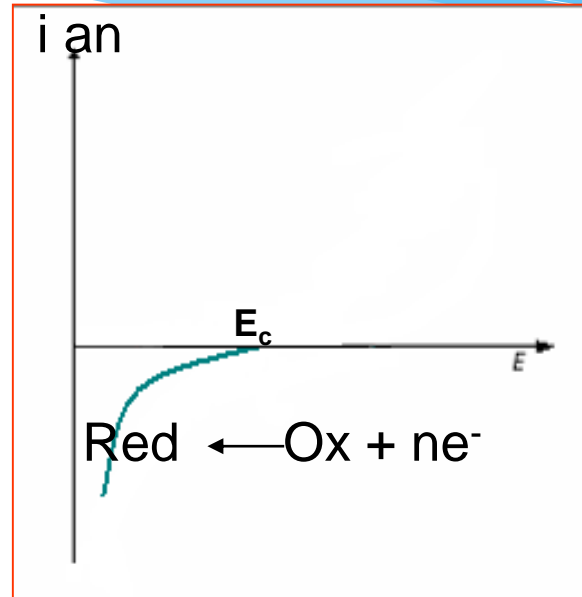
# VI .COURBES INTENSITE-POTENTIEL

Systeme lent (irreversible)

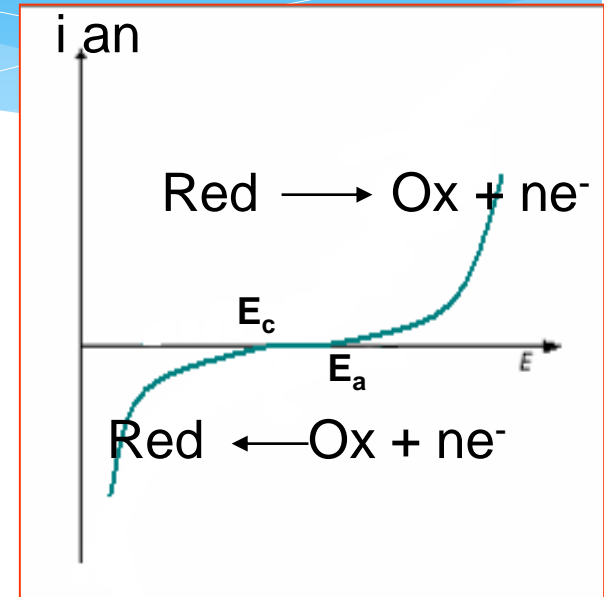
$$E_a > E_c$$



Red



Ox



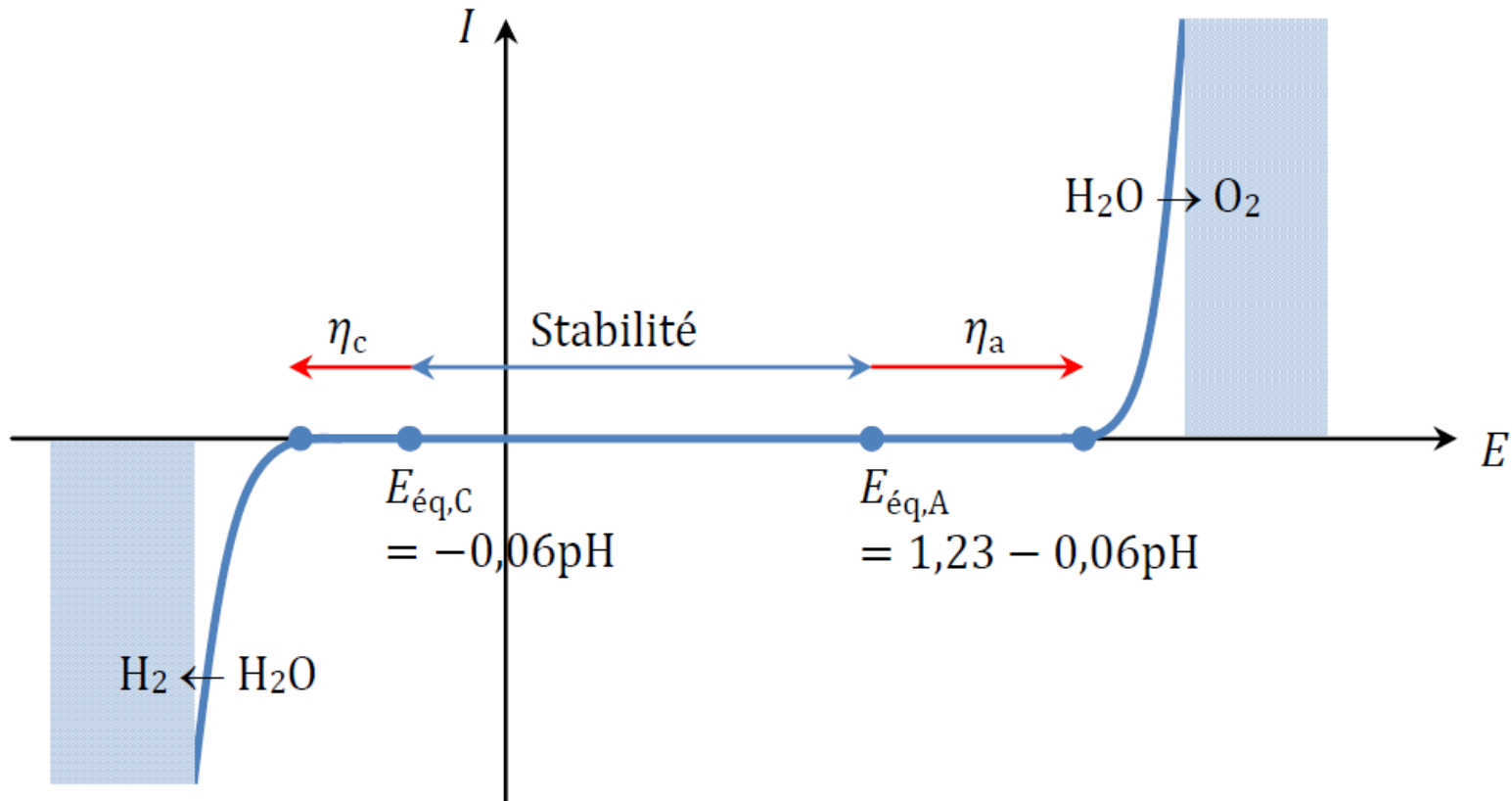
Red + Ox

Un système est dit lent si la pente de la courbe  $i = f(E)$  est très faible au voisinage de  $E_{\text{éq}}$ .

systemes lent:

Exemple:

les systemes de l'eau ( $H^+/H_2$  et  $O_2/H_2O$  quelle que soit l'electrode).



# Les électrodes

# Définition

Electrode = Pièce conductrice (métal) reliée à un pôle d'un appareil électrique

## Electrodes

**Electrodes de  
référence**

**Electrodes  
indicatrice**

- \* Électrode Normale à Hydrogène
- \* Électrode au Calomel Saturé
- \* Électrode argent chlorure d'argent

- \* Électrodes métalliques
- \* Électrodes membranaires

# Electrode de référence

- Une électrode de référence est une demi-cellule dont le potentiel est connu et reste constant quelque soit le courant qui la traverse , indépendamment de la composition de la solution d'analyte.
- Par convention l'électrode de référence est toujours raccordée à la borne négative du voltmètre(à gauche).

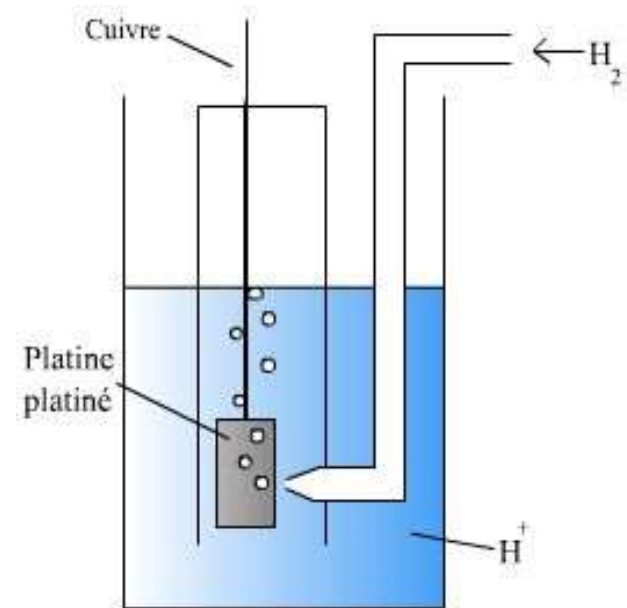


# Electrodes de référence

## Electrode Normale (Standard) à Hydrogène : (ENH ou ESH)

✓ Il s'agit de l'électrode de référence absolue, mettant en jeu le couple  $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$

✓  $E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0$



# Electrodes de référence

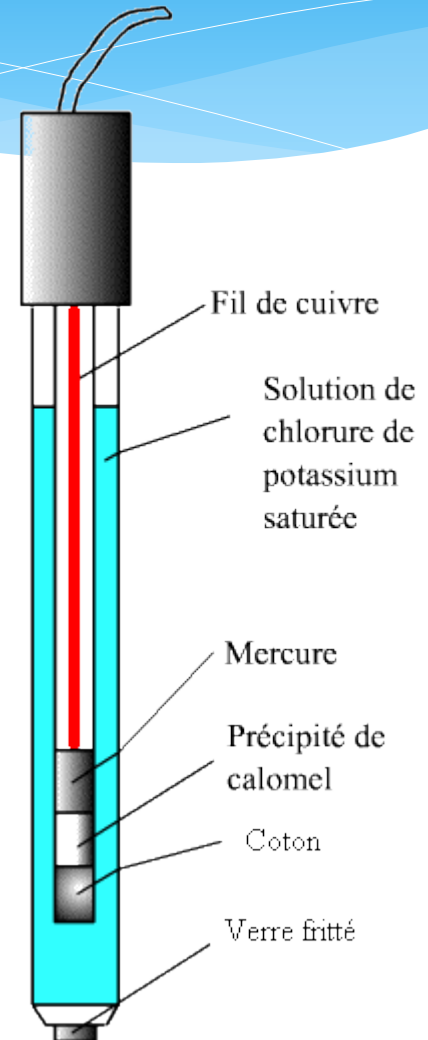
## Électrode au Calomel Saturé (ECS):

- ✓ L'électrode au **calomel** saturée (en KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du **calomel** ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée

- ✓ Les réactions:



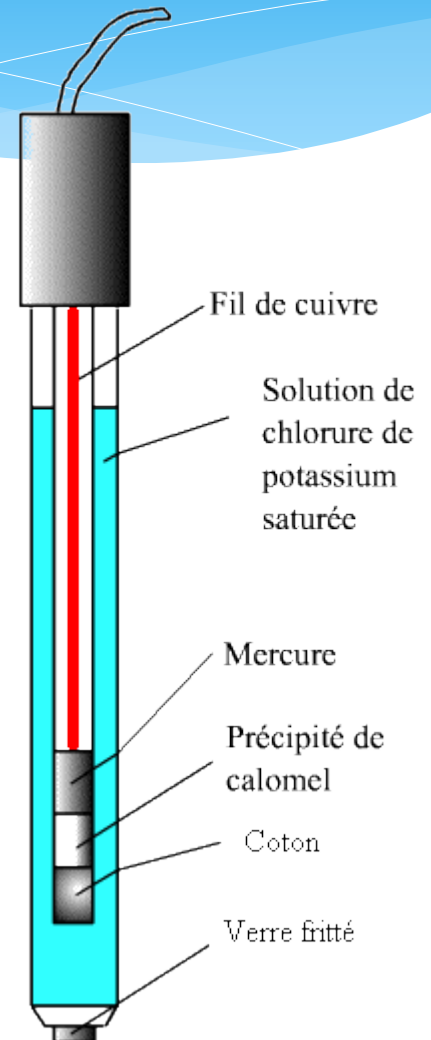
$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = +0,268 \text{ V}$$



# Electrodes de référence

## Électrode au Calomel Saturé (ECS):

- ✓ Le potentiel de l'électrode au calomel dépend de  $[Cl^-]$
- ✓ Les concentrations en KCl les plus utilisées dans ces électrodes sont: 0,1M, 3,5 M, saturée.
- ✓ **Électrode au calomel saturée (ECS):** La solution de KCl est saturée (4,6M)  
À 25°C son potentiel = 0,244V



# Electrodes de référence

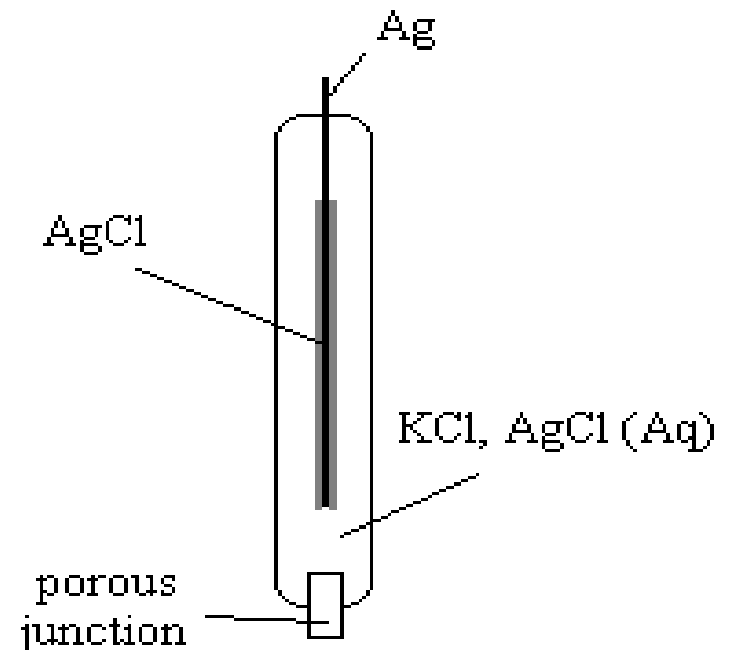
## Électrode argent chlorure d'argent

✓ Une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en KCl et en AgCl.

✓ Les réactions:



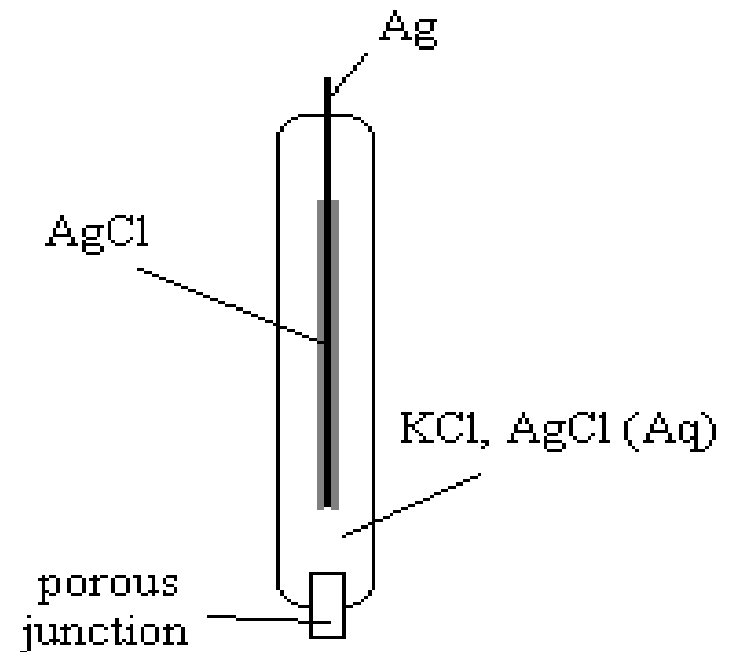
$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = +0,222 \text{ V}$$



# Electrodes de référence

## Électrode argent chlorure d'argent

- ✓ Le potentiel de l'électrode Ag/AgCl dépend de  $[Cl^-]$
- ✓ Les électrodes Ag/AgClles plus courantes sont (selon la concentration en KCl):  
3,5 M, saturée



# Electrodes indicatrices

- ✚ Une électrode indicatrice est une demi-cellule dont le potentiel varie de manière connue en fonction de l'activité ou de la concentration de l'analyte en ions.
- ✚ Parmi les électrodes indicatrices il y'a les électrodes métalliques et membranaires

# Electrodes indicatrices

## Différents types d'électrodes indicatrices :

### 1 - Les électrodes indicatrices métalliques :

- Les électrodes de première espèce.
- Les électrodes de deuxième espèce.
- Les électrodes métalliques inertes indicatrices de systèmes redox.

### 2 - Les électrodes indicatrices à membrane :

- L'électrode de verre indicatrice de pH.
- Les électrodes de verre indicatrices de cations autres que  $H^+$ .
- Les électrodes à membrane liquide.
- Les électrodes à membrane cristalline.

**Electrodes indicatrices**

**Electrodes métalliques**



# Electrodes indicatrices

## Electrodes métalliques

### Electrode de première espèce

Il s'agit d'un métal en contact avec l'un de ses ions en solution

#### Exemple :

Électrode d'argent : fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent par exemple ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ).



$$E = E^{\circ}_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - 0.06 \text{pAg}$$

Une telle électrode est dite « indicatrice » de la concentration de  $\text{Ag}^+$  dans le milieu.

# Electrodes indicatrices

## Electrodes métalliques

### Electrode de deuxième espèce (à sel insoluble)

Il s'agit d'une électrode métallique en contact avec un sel peu soluble de ce métal et d'un sel d'anion commun.

#### Exemple :

Ag/AgCl<sub>(s)</sub>/ K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> , La réaction de l'électrode peut s'écrire:  
$$\text{AgCl} + \text{é} \longrightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^- \quad ; \quad E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} = 0.222\text{V}$$

Équation de Nernst :

$$E_{ind} = 0.222 + 0.06 \log(1/ [\text{Cl}^-])$$

$$E_{ind} = 0.222 + 0.06 \text{ pCl}$$

L'électrode d'argent peut servir d'électrode indicatrice de deuxième espèce pour l'ion chlorure

# Electrodes indicatrices

## Electrodes métalliques

### Electrode de troisième espèce (électrode redox)

Il s'agit d'une électrode constituée par un métal inerte (inattaquable tel que le platine, l'or, ...) plongé dans une solution des formes « Ox » et « red » d'un même couple.

Exemple:

Un fil de platine plongeant dans une solution de  $[Fe^{3+}] = b$  et  $[Fe^{2+}] = a$

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log a / b$$

Ce type d'électrode permet de suivre l'évolution du couple redox

# Electrodes indicatrices

## Electrodes membranaires

Les électrodes sélectives d'ions sont des électrodes qui répondent sélectivement à une seule espèce en solution.

La membrane d'une électrode est la composante la plus importante d'une électrode indicatrice car sa composition détermine la sélectivité de l'électrode.

# Electrodes indicatrices

## Potentiel membranaire:

✚ Le potentiel membranaire se développe à travers une membrane conductrice lorsque ses deux faces sont en contact avec des solutions de composition différente.

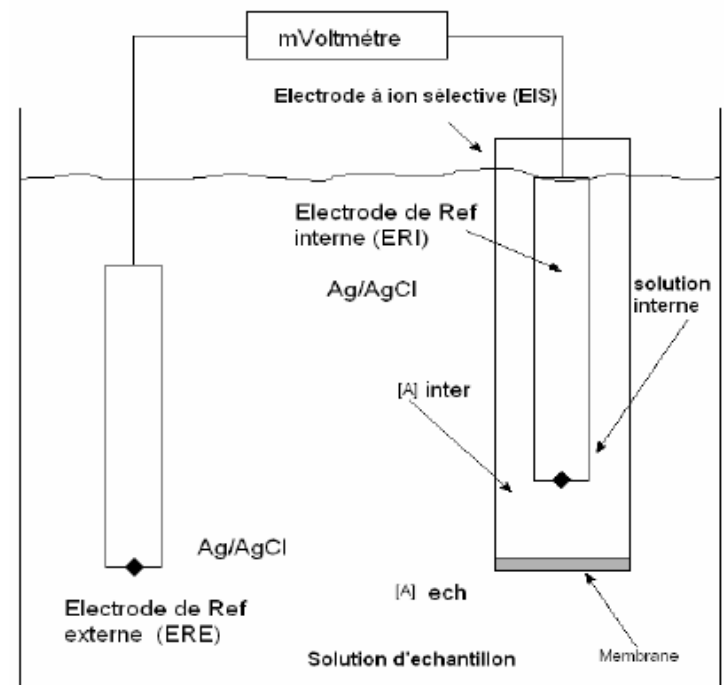
✚ Soit la cellule électrochimique suivante

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{EIS}} - E_{\text{ERE}} + E_j$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ERI}} + E_m - E_{\text{ERE}} + E_j$$

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



# Electrodes indicatrices

Avec:

$E_{EIS}$  = Potentiel de l'électrode à ion sélective.

$E_{ERE}$  = Potentiel de l'électrode de référence externe.

$E_{ERI}$  = Potentiel de l'électrode de référence interne.

$E_j$  = Potentiel de jonction.

$E_m$  = Potentiel membranaire.

Or:

$$E_m = E_{asy} + 0,059 / Z_A \log [A]_{ech} / [A]_{int}$$

$E_{asy}$  = Potentiel d'asymétrie, potentiel qui se développe à travers une membrane conductrice lorsque ses deux faces sont en contact avec des solutions identiques.


$Z_A$  = Charge de l'ion A

$[A]_{int}$  = concentration de A dans la solution interne de EIS.

Et donc:  $E_{cell} = K + 0,059 / Z_A \log [A]_{ech}$

# Electrodes indicatrices

## Sélectivité membranaire:

La plupart des membranes ne sont pas sélectives que pour un seul analyte  le  $E_m$  et donc le  $E_{cell}$  est proportionnel à la concentration de tous les ions capables d'interagir avec les sites actifs de la membrane.

Soit l'analyte A et les ions I qui interfèrent avec l'analyte:

$$E_{cell} = K + 0,059 / Z_A \log [A]_{ech} + K_{A/I} \cdot [I]^{(Z_A/Z_I)} \dots (6)$$

$Z_I$  = Charge de l'ion I.

$K_{A/I}$  = Coefficient de sélectivité.

# Electrodes indicatrices

## Electrodes membranaires

### Electrode à membrane de verre

C'est une électrode Indicatrice de pH

- Dosage potentiométrique direct de nombreux cations polyvalents et de certains anions.
- Le potentiel se développe à travers l'interface entre la solution contenant l'analyte et un échangeur d'ions liquide qui forme des liaisons sélectives avec l'ion analyte.



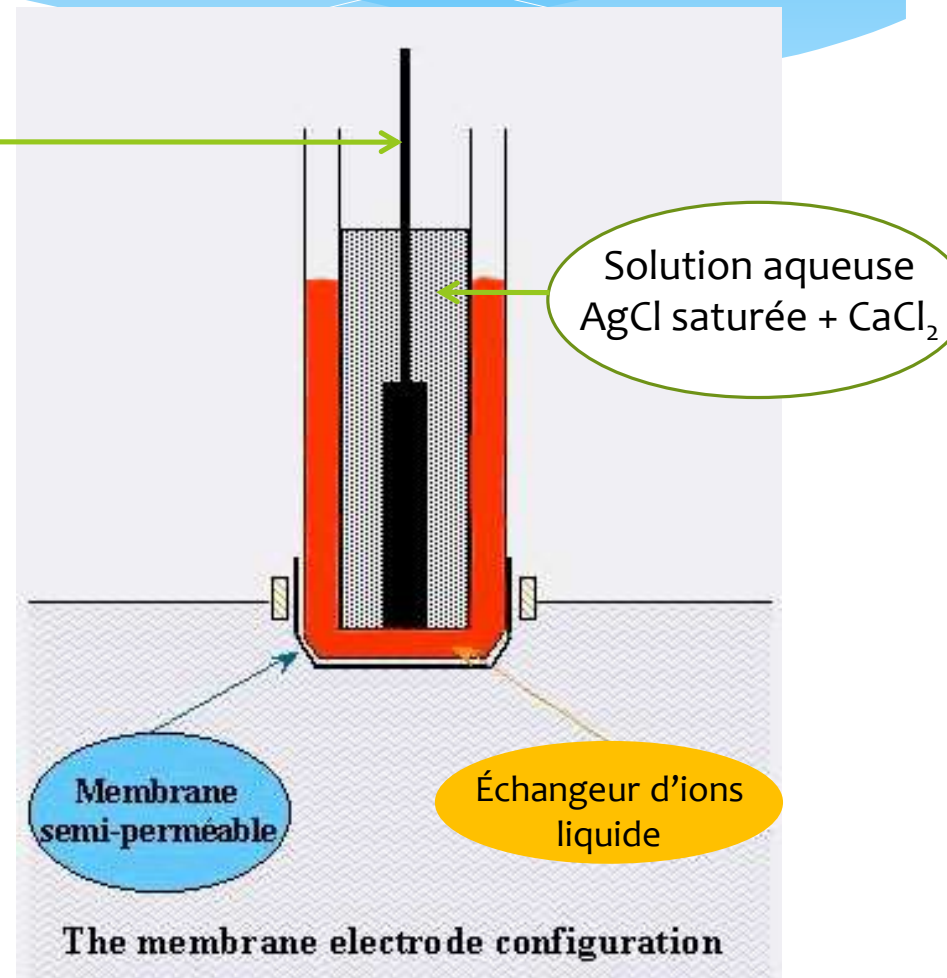
# Electrodes indicatrices

## Electrodes membranaires

Électrode  
d'argent

Électrode à membrane de verre  
Indicatrice de cation

Exemple :  
électrode à membrane liquide  
indicatrice de l'ion calcium.



Un potentiel se développe à travers la membrane lorsque le degré de dissociation de l'échangeur d'ion sur une des surfaces diffère de celui de l'autre --- différences d'activité en ion calcium entre les solutions internes et externes.

La relation entre le potentiel de membrane et les activités en ions calcium est donnée par l'équation suivante :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0.059/2 \log a_1/a_2 \dots (11)$$

$a_1$  : activité de l'analyte en solution externe.

$a_2$  : activité de l'analyte en solution interne.

$$\begin{aligned} E_{ind} &= N + 0.059 / 2 \log a_1 \\ E_{ind} &= N - 0.059 / 2 \text{ pCa} \dots (12) \end{aligned}$$

Avec :

$$N = - 0.059/2 \log a_2$$

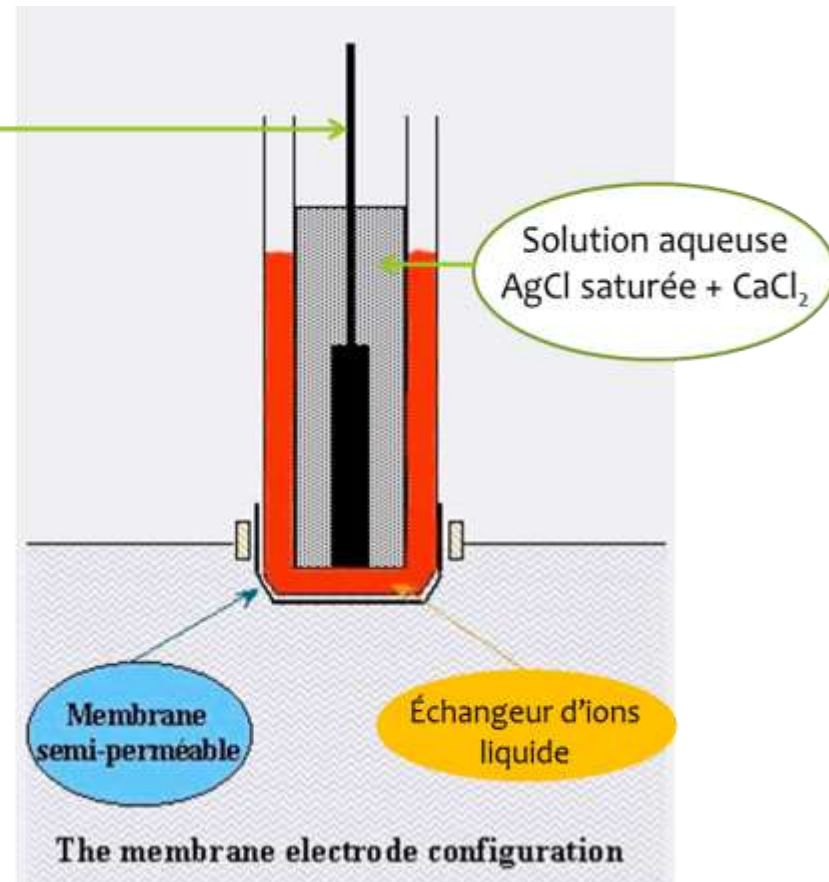
# Electrodes indicatrices

## Electrodes membranaires

### Electrode à membrane liquide

Le potentiel se développe à travers l'interface entre la solution contenant l'analyte et un échangeur d'ion liquide qui forme des liaisons sélectives avec l'ion analyte.

Électrode d'argent



# Electrodes indicatrices

## Electrodes membranaires

### Electrode à membrane cristalline

- Ce sont des électrodes utilisées dans le but de doser sélectivement des anions.
- Membranes --- pastilles moulées d'halogénures d'argent --- dosage sélectif des ions chlorures, bromures et iodures.
- Membranes polycristalline d' $\text{Ag}_2\text{S}$  --- dosage de l'ion sulfure.
- Dans ces 2 types de membranes, les ions argent sont suffisamment mobiles pour conduire l'électricité à travers le milieu solide.

# Electrodes indicatrices

Il se développe à travers les électrodes solides cristallines un potentiel qui obéit à la relation :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0.059/n \log a_1/a_2 \dots(12)$$

$a_1$  : activité de l'analyte en solution externe.

$a_2$  : activité de l'analyte en solution interne.

Comme l'activité de l'analyte dans la solution interne est constante, l'équation devient :

$$E_m = L' + 0.059/n \log a_1 \dots(13)$$

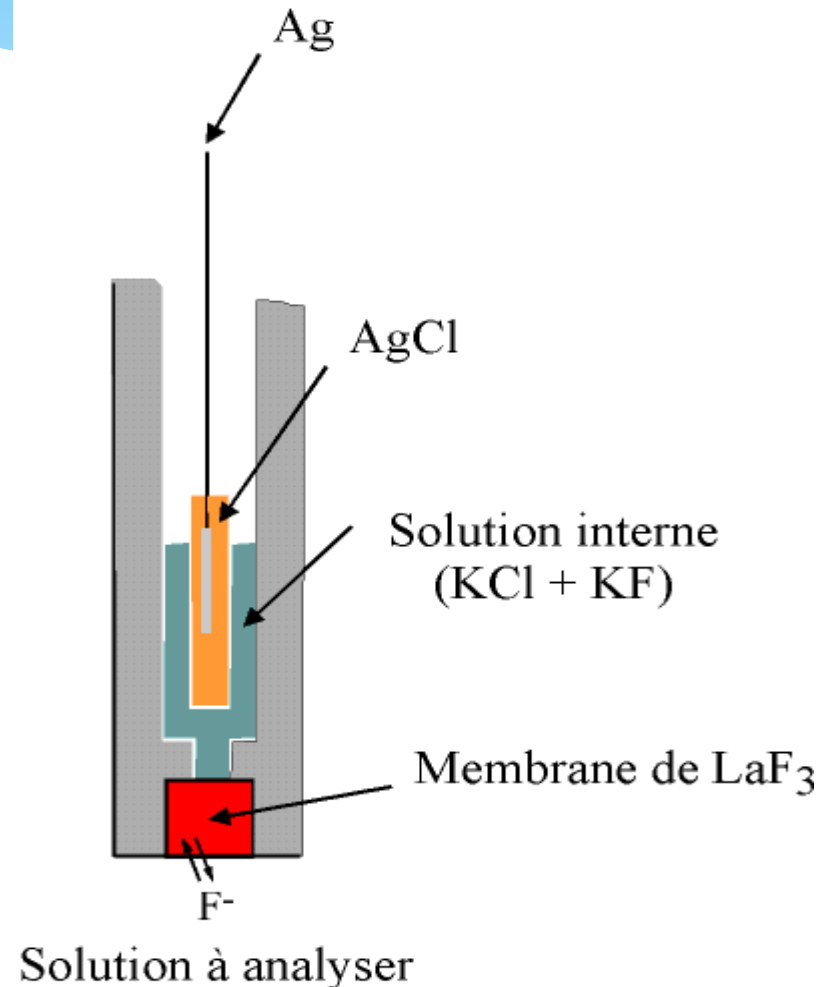
Avec :  $L' = -0.059/n \log a_2$

# Electrodes indicatrices

## Electrodes membranaires

### Electrode à membrane cristalline

Exemple:  
électrode à membrane de  
fluorure de lanthane



# Applications des électrodes à membrane:

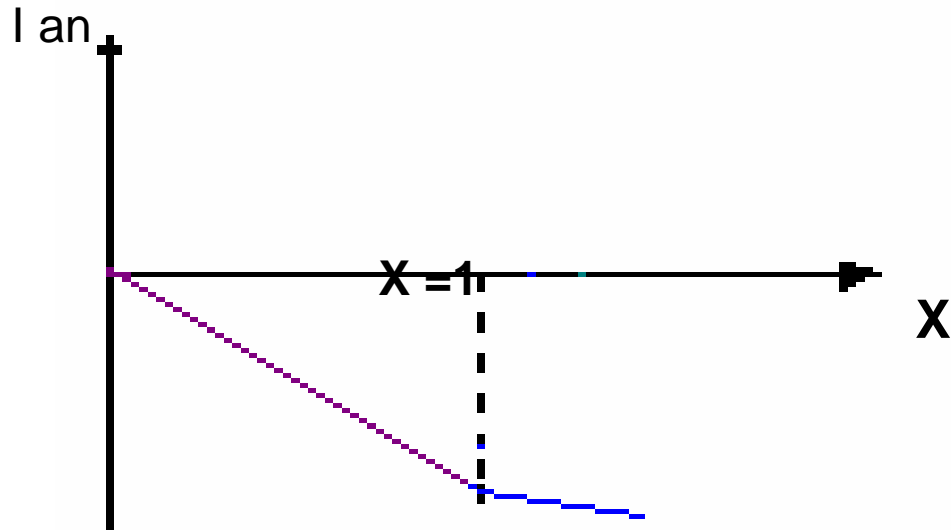
- **En agriculture** : analyse de nitrate dans des échantillons de sol.
- **En agroalimentaire**: analyse des divers ions dans les boissons, le lait, les jus de fruits, les viandes...
- **En industrie**: Les chlorure dans les pâtes à papier, les cyanure dans les bains d'électrolyse...
- **Dans le secteur biomédical**: analyse de certains ions dans les sérums, fluides biologiques, suc digestif, salive...

# méthodes d'analyses électrochimiques



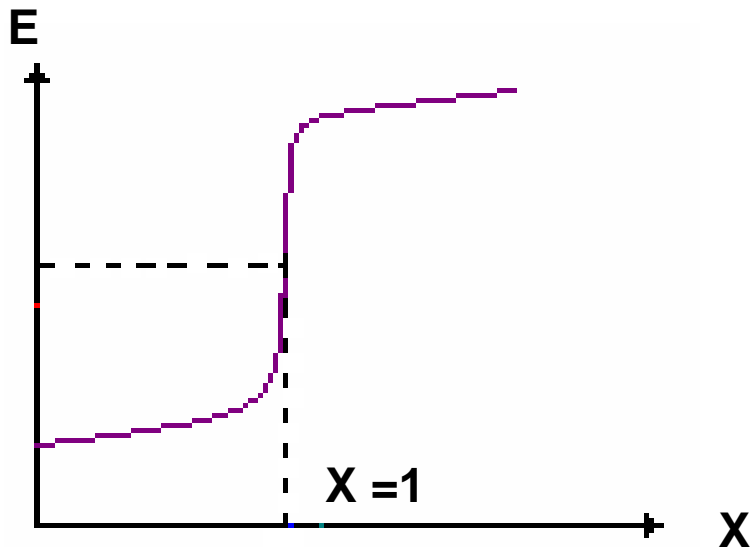
# 1) Ampérométrie:

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

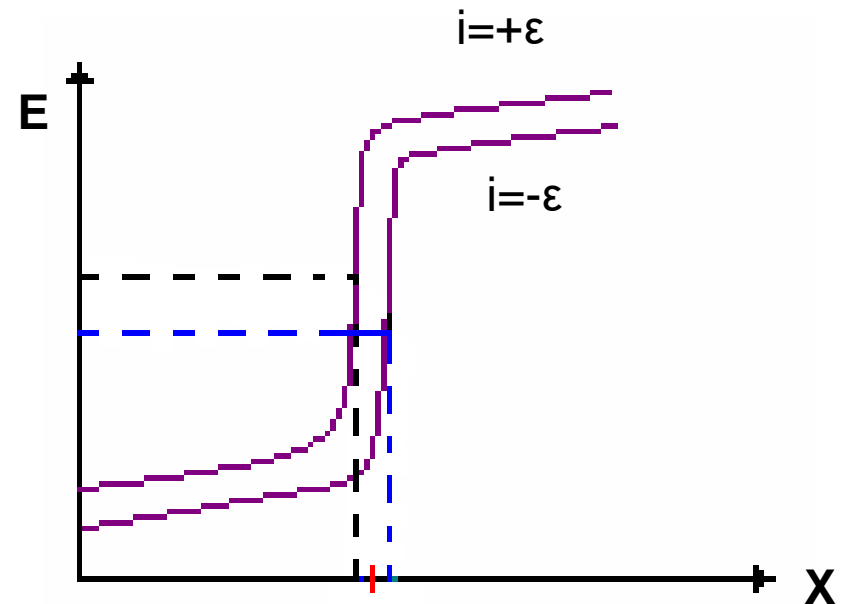


### 3) Potentiométrie:

- On fixe l'intensité  $I$  et on détermine le potentiel.
- Titration Potentiométrique : Courbe  $E = f(V_{\text{titrant}})$
- Potentiométrie à intensité nulle: système rapide
- Potentiométrie à intensité non nulle: imposer à l'électrode indicatrice une intensité très faible  $\pm \varepsilon$  de quelques micro ampères (lorsque les potentiels à intensité nulle sont mal définis)



Potentiométrie à intensité = 0



Potentiométrie à intensité  $\neq 0$

## Applications Quantitatives de la Potentiométrie:

- Mesure du pH
- Dosage  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , gaz dissous, dans des matrices complexes: analyse sang, urine... (Potentiométrie direct)
- Dosage des  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  en analyse environnementale.
- Titrages potentiométriques: détermination du point équivalent avec une très grande précision lors de titrage acido-basique, complexométrique, précipitation et oxydoréduction.

### 3) Coulométrie :

- Oxydation ou réduction électrolytique de l'analyte pendant une durée de temps suffisante pour obtenir sa conversion quantitative à son nouvel état d'oxydation.
- Mesure de la quantité d'électricité  $Q = i \cdot t$  nécessaire pour produire une réaction de dosage.
- Coulométrie directe : coulométrie à potentiel contrôlé.
- Titrage coulométriques : coulométrie à courant contrôlé (intensité constante)

## 4) Electrogravimétrie:

- Oxydation ou réduction électrolytique de l'analyte pendant une durée de temps suffisante pour obtenir sa conversion quantitative à son nouvel état d'oxydation.
- On mesure la masse du produit de l'électrolyse qui se dépose sur l'électrode.

# applications

## *1/ Électroraffinage:*

purification de certains métaux (zinc ,cuivre, aluminium)

## *2/ Stockage et conversion de l'énergie :*

- ✓ Piles et batteries comme les batteries au plomb qui assurent le démarrage des véhicules

## *3/Environnement et biologie:*

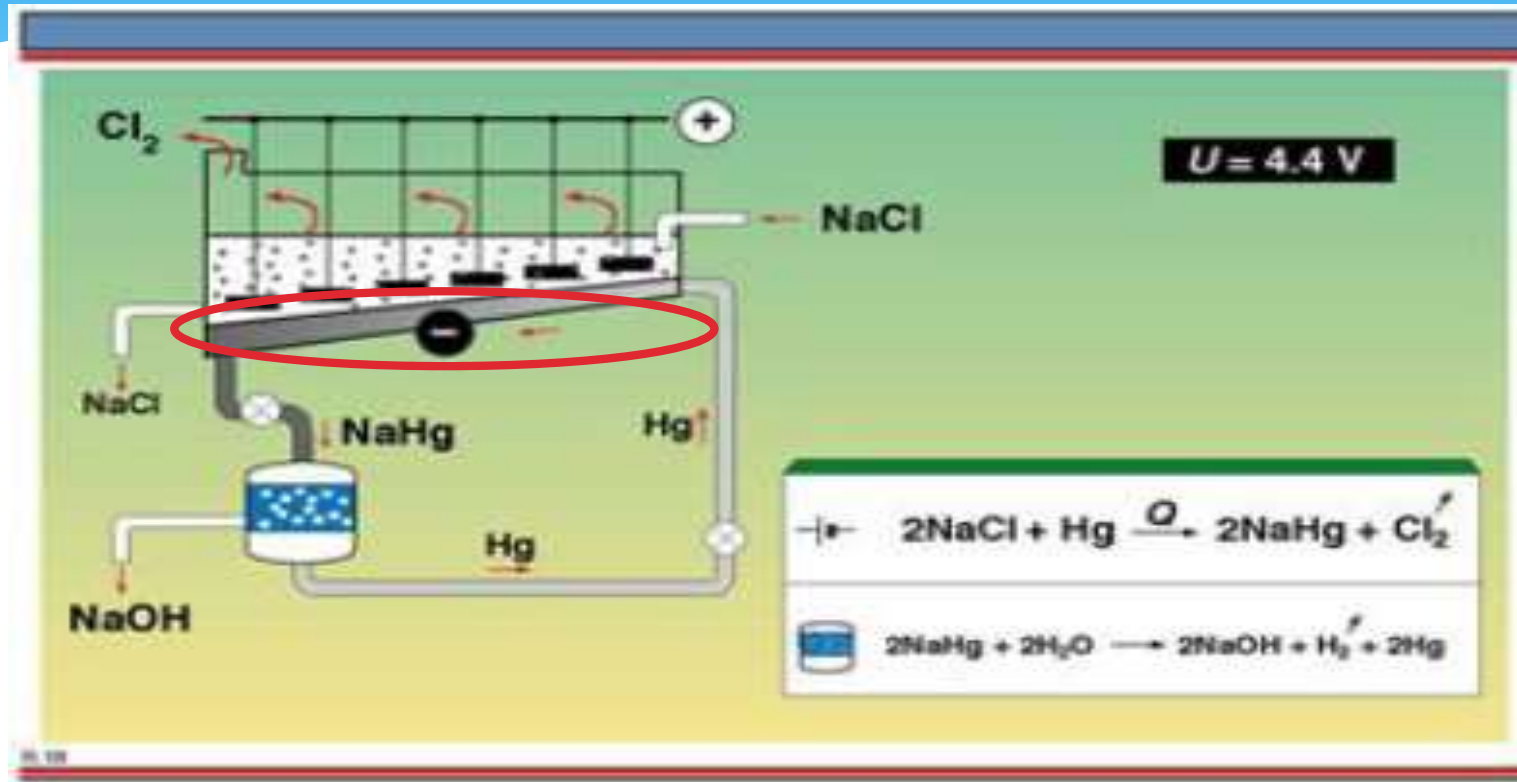
Ces techniques permettent la séparation (électrodialyse)

Exemple: dessalement des eaux saumâtres par électrodialyse

## *4. traitement de surface et corrosion:*

L'objectif de l'électrochimie est de ralentir le phénomène de corrosion .

## 5. *Électrosynthèse* : exemple la production d'aluminium, dichlore, soude....



*Figure: Électrosynthèse d'aluminium*

Le procédé faisant appel à une cathode de mercure dans la chimie de la production du chlore et des alcalis.



## *6. dans le domaine pharmaceutique:*

les méthodes électrochimiques sont largement utilisées dans le contrôle des *matières premières* et des *produits finis* :

- Mesure du pH et de la conductivité des solutions, des sirops...
- Détection en chromatographie liquide.
- Microdosage de l'eau (Karl Fisher).
- Détermination de la pureté de nombreuses matières premières.