

ELECTROCHIMIE

1. Réaction électrochimique

C'est une réaction de transfert de charge en phase hétérogène (à l'interface d'une phase solide, électrode indicatrice) et liquide (solution en contact, ionique et contenant l'espèce électroactives)

Exemple: - transfert d'électrons pour des espèces électroactives.

- échanges transmembranaires pour espèces diffusant

Définition de l'analyse électrochimique

L'ensemble des méthodes d'analyse quantitative faisant appel aux propriétés électriques d'une solution de l'analyte, lorsque celle-ci fait partie d'une cellule électrochimique.

On mesure les grandeurs électriques (potentiel, courant, résistance ou quantité d'électricité)

Rappel : différence de potentiel (ddp) se mesure en volt ; le courant électrique en ampère ;

la voltaampérométrie mesure les deux ; la méthode coulométrique concerne la quantité d'électricité

Remarque : une substance électroactive c'est une substance qui peut s'oxyder ou se réduire par voie électrochimique. L'électroactivité d'un composé dépend de sa structure chimique, de la nature de l'électrode et autres facteurs expérimentaux.

2. Les électrodes :

Définition générale:

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

Les électrodes utilisées dans les montages électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

Les électrodes de mesure, ou indicatrices et les électrodes de référence.

2.1. Electrodes de références :

Une électrode de référence est une demi-cellule dont le potentiel est connu et reste constant, indépendamment de la composition de la solution d'analyte.

2.1.1. Electrode Normale (ou standard) à hydrogène (ENH ou ESH) :

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

Potentiel standard nul : $E(H^+/H_2) = 0.00V$

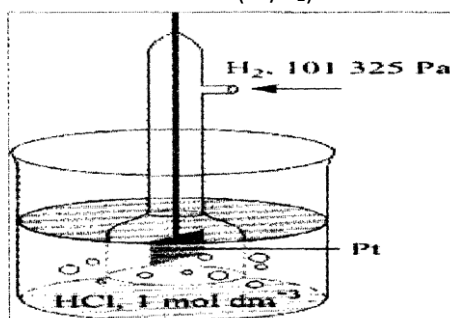
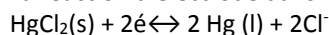


Figure 1. Schéma d'une électrode standard à hydrogène

2.1.2. Electrode de référence au calomel ECS :

Hg/HgCl₂ (saturé), KCl (xM) / ou x représente la concentration molaire de KCl

La réaction d'électrode dans les demi-cellules au calomel est :



Trois concentrations en chlorure de potassium sont fréquemment employées 0.1 M, 1M, environ 4.6M (saturation). Le potentiel d'électrode de l'ECS vaut +0.244 V (vs ESH) à 25°C.

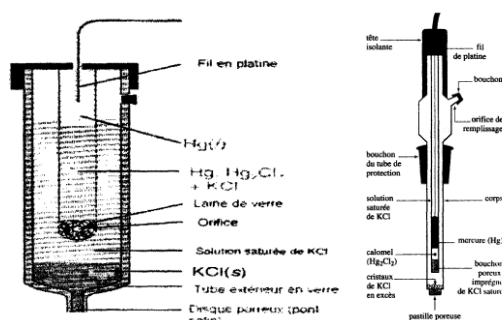
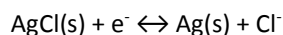


Figure 2. Schéma d'une électrode au calomel saturée ECS.

2.1.3. Electrode de référence Argent/Chlorure d'argent :

Elle est constituée par une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en AgCl et en KCl
 $\text{Ag} \mid \text{AgCl (saturé)}, \text{KCl (saturé)} \parallel$

Demi-réaction:



Potentiel de l'électrode argent - chlorure d'argent saturé: +0.199 V (vs EHS) à 25°C

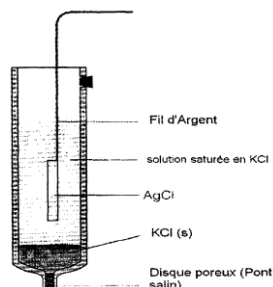


Figure 3. Schéma d'une électrode de référence Argent-Chlorure d'argent

2.2. Electrode indicatrices ou spécifiques :

Electrode sensible au changement de l'activité d'une espèce ionique (analyte à doser).

Une électrode indicatrice idéale répond rapidement et réversiblement aux variations de concentration de l'analyte: elle prend instantanément les conditions d'équilibre thermodynamique.

Parmi les électrodes indicatrices il y'a :

- Electrodes indicatrices métalliques
- Electrodes indicatrices à membrane
- Electrodes à gaz
- Electrodes à métabolites ou enzymes

2.2.1. Electrodes indicatrices métalliques :

Il existe trois catégories d'électrodes métalliques : les électrodes de première espèce, électrode de deuxième espèce et électrode inertes (3^{ème} espèce)

1- Electrode de première espèce :

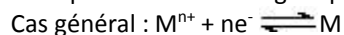
Elle est constituée :

- soit d'un métal plongeant dans la solution de l'un de ses sels,
- soit d'un gaz barbotant dans une solution contenant un ion, forme oxydée ou réduite de ce gaz.

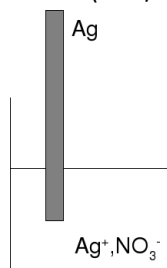
a-Electrode métallique

Elles sont constituées d'un élément en contact avec l'un de ses sels.

Exemple : électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+



$$E = E^\circ + (0.06/n) \log [\text{M}^{n+}]$$



Elles ne sont pas très sélectives : réduisent d'autres cations plus facilement réductibles (cuivre(II) en présence d'argent Ag(I)).

b-Electrode à gaz

L'exemple classique est celui de l'électrode à hydrogène dont le potentiel est exprimé par :

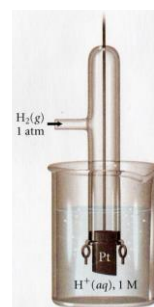
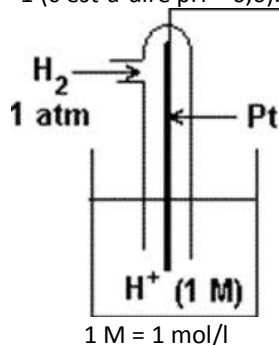
$$E = E^\circ + 0,03 \log [H^+]^2 / p(H_2)$$

Avec $E^\circ (H^+ / H_2) = 0,00 \text{ V}$.

Cas d'un élément sous forme gazeuse barbotant dans une solution contenant l'un de ses ions.

Exemple : L'électrode standard à hydrogène: C'est une électrode à hydrogène (platine platiné plongeant dans une solution acide au niveau duquel on fait barboter du dihydrogène ; le couple oxydant/réducteur mis en jeu est H_3O^+/H_2) dans les conditions standard, c'est-à-dire :

- le dihydrogène est un gaz parfait sous pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$;
- la solution d'acide est idéale et molaire, c'est à dire que sa concentration est $[H_3O^+] = 1 \text{ mol/l}$ et son activité vaut $a(H_3O^+) = 1$ (c'est-à-dire $pH = 0,0$).



Remarque : On sait que de telles conditions standard n'existent pas dans la réalité. L'E.S.H. n'existe pas : on accède à son potentiel par des extrapolations à partir du comportement d'électrodes à hydrogène réelles.

2. Electrode de seconde espèce :

Electrode métallique en contact avec un sel peu soluble de ce métal et un sel à anion commun.

Dont le système électrochimique répond au schéma :



Ce sont des électrodes constituées d'un métal en contact avec l'un de sel peu soluble et d'un sel à anion commun.

Parmi les plus utilisées on rencontre les électrodes :

- au calomel saturé $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$: $E = 0.244 \text{ V}$
- au sulfate mercurieux $Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4$: $E = 0.656 \text{ V}$
- au chlorure d'argent $Ag / AgCl / KCl$: $E = 0.199 \text{ V}$

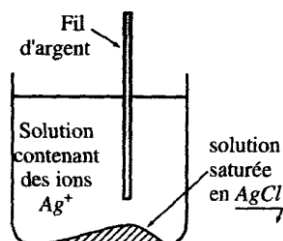
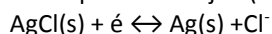
Elles servent d'électrode de référence.

Exemple : l'électrode au chlorure d'argent faisant intervenir le couple $AgCl(s)/Ag$

Notation: $Ag/AgCl(s)/K^+, Cl^-$; $E^\circ = 0.222 \text{ V}$.

Elle est constituée d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant un précipité de chlorure d'argent.

Le couple mise en jeu ($Ag/AgCl(s)$)

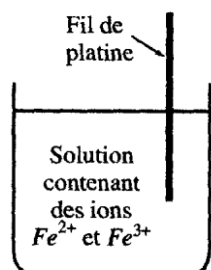
**3. Electrode de troisième espèce :**

Electrode constituée par un métal inerte (inattaquable tel le platine) plongé dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un même couple. Elle prend un potentiel d'électrode caractéristique des couples oxydant/réducteur présents dans la solution, calculable par la loi de Nernst à l'équilibre. Elle peut être utilisée

comme électrode indicatrice des espèces oxydoréductrices en présence ; elle doit être combinée à une autre électrode, souvent une électrode de référence comme l'électrode au calomel saturé.

Exemple : fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .

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

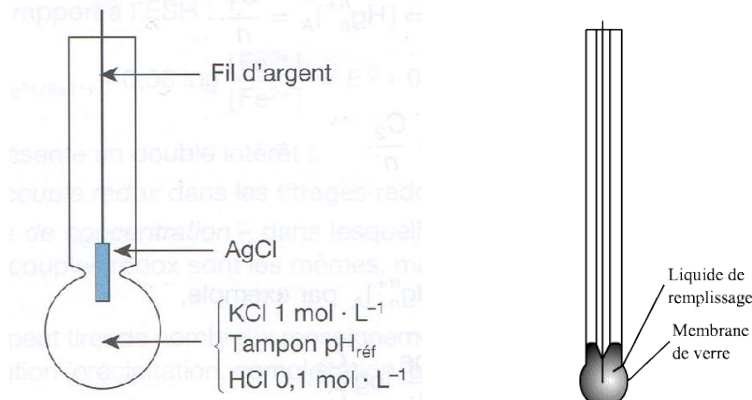


2.2.2. Electrodes indicatrices membranaires :

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

1.électrode de mesure utilisée en pH-mètre (électrode de verre) : détermination ions H_3O^+ par potentiométrie à intensité nulle c'est une électrode spécifique aux ions H^+ (c'est la plus spécifique).

Un pH-mètre d'usage courant utilise comme électrode de référence l'électrode au calomel saturé et comme électrode indicatrice de pH une électrode de verre toutes deux plongées dans la solution de pH inconnu.



Son principe de fonctionnement repose sur la différence de concentration en ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ existant de part et d'autre d'une membrane de verre très fine (environ 0,1mm). Un échange s'établit au niveau de la membrane de verre entre les ions H_3O^+ de référence et les ions H_3O^+ de la solution dans laquelle est immergée l'électrode. Cet échange très minime n'affecte pas la composition de la solution et génère un potentiel électrique, appelé potentiel de membrane. Celui-ci est une fonction affine du pH de la solution aqueuse dans laquelle l'électrode est plongée.

$$E_{\text{verre}} = K + 0.059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

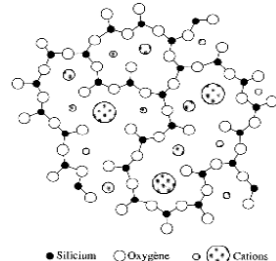
On mesure entre l'électrode de verre et l'ECS une tension U :

$$U = E_{\text{verre}} - E_{\text{ECS}} = K - 0.059 \text{ pH}$$

L'appareil est directement gradué en pH-mètre et réalisé à l'aide de deux solutions de pH connu un réglage préalable : l'étalonnage.

Composition et structure de membrane de verre

Verre silicate = réseau tridimensionnel 4 liaisons Si-O (SiO_4^{4-}) ; cations monovalents Na^+ , Li^+ assurent la conduction électrique. Excellente spécificité pour H^+ mais à pH >9, réponse aux ions Na^+ et autres ions monovalents (Na^+ «remplace» H^+).



2. Electrode à CO₂

Électrode de verre → mesure de variation du pH basée sur les propriétés acido-basique du couple H₂CO₃/HCO₃⁻; mesure de la diffusion du gaz à travers la membrane

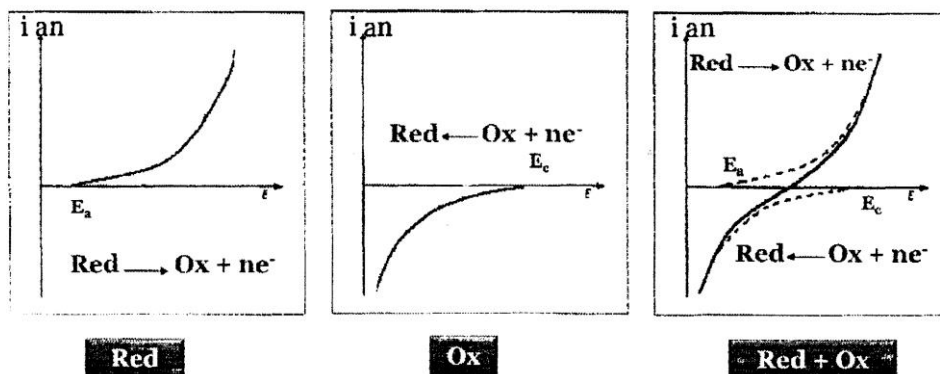
- Autres électrodes de verre : Na⁺
- Electrodes à membrane liquide → Dosage de Ca²⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, Mg²⁺
- Electrodes à membrane cristalline → Dosage des anions F⁻, I⁻, Br⁻, CN⁻... mais aussi certains cations.

3. Courbe Intensité /Potentiel

Un signe algébrique est adopté (convention internationale) tel que :

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

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



4. Méthodes d'analyse électrochimiques

Les méthodes électro analytiques quantitatives sont basées sur des mesures de

- Potentiel (E)
- Courant électrique (I)
- $I = f(E)$

4.1. Potentiométrie

La potentiométrie repose sur la mesure de ddp, dans les conditions de courant nul, entre deux électrodes qui plongeant dans la solution de l'échantillon et la ddp mesurée est proportionnelle à la concentration de l'analyte.

$$U = E_{ind} - E_{ref} \quad (Indicatrice - E \text{ référence})$$

U est représentatif de la concentration en analyte actif à électrode indicatrice (de mesure, de travail)

- **Méthodes directes:** $U = f(c)$
Dosage d'ions, Ex: $pH = pH_E - (U_i - U_E) / 0,0592$
- **Méthodes indirectes:** $U = f(V \text{ (ml) d'agent titrant})$

U : potentiel

U_E : potentiel étalon

U_i : potentiel mesuré

pH_E : pH étalon

A. Dosage potentiométrique (mesure directe)

Pour les cations X^{n+} :

$$U_{cell} = K - 0,0592 / z. pX$$

$$K = E_j - E_{ref} + E_{ind}$$

E_j : potentiels de jonction (pont salin)

E_{ind} : potentiel standard d'électrode indicatrice métallique

Remarque :

U diminue quand pX augmente. Cependant, les constructeurs inversent le branchement: électrode Indicatrice du cation est branchée à la borne négative du voltmètre.

Pour les anions A^{n-} : $U_{cell} = K + 0,0592 / z. pA$

U_{cell} : la tension de la cellule

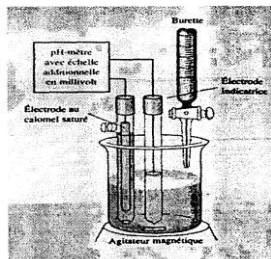
B. Titrage potentiométrique

Principe

Le point de fin de titrage est déterminé suivant la variation de la différence de potentiel (tension U) mesurée Entre 2 cellules électrochimiques (électrode de référence et électrode indicatrice. ou bien 2 électrode indicatrice) en l'absence de courant (en maintenant le courant nul ou presque nul).

Les titrages potentiométrique fournissent des données plus fiables que celles qui sont obtenues en utilisant des indicateurs chimiques. Ils sont particulièrement utiles si la solution est colorée ou trouble (repérage plus précis du point d'équivalence). Lorsqu'on dose des ions spécifiques cela porte le nom iométrie et quand on dose les ions H^+ cela s'appelle le pH métrie.

La figure suivante représente le montage permettant d'effectuer un titrage potentiométrique manuel. Son utilisation implique la mesure de la tension de la cellule (en millivolts ou en unités de pH, selon le cas) après chaque addition de réactif. Les volumes ajoutés relativement grands au début, sont progressivement diminués à mesure que l'on se rapproche du point de fin de titrage, que l'on prévoit en notant de plus grands variations de la réponse par unité de volume ajouté.

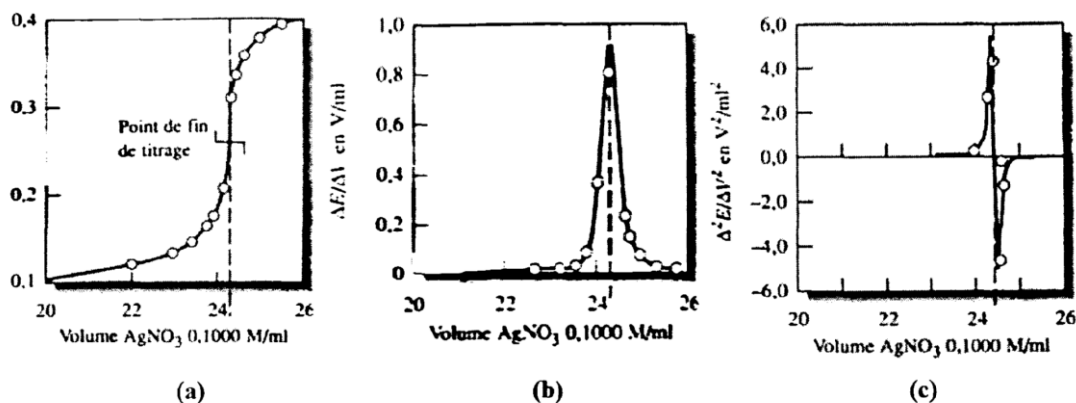


Dispositif de titrage potentiométrique

La détection du point de fin de titrage :

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le point de fin de titrage potentiométrique

- 1- La 1^{ère} consiste à estimer le point d'inflexion de la courbe décrivant le potentiel d'électrode en fonction du volume ajouté.
- 2- La 2^{ème} consiste à déterminer le maximum de la courbe reportant la variation de potentiel par unité de volume titrant ($\frac{\Delta E}{\Delta V}$), le maximum correspond au point d'inflexion.
- 3- La 3^{ème} méthode consiste à déterminer le changement de signe de la dérivée seconde ($\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$) lorsqu'elle est reportée en fonction du volume ajouté. Cette dernière est utilisée dans certains titrateurs automatiques.



Titrage de 2,433 mmol d'ion chlorure par les nitrates d'argent 0,1 M
(b) courbe de la 1^{ère} dérivée, (c) courbe de la 2^{ème} dérivée

Mesure potentiométrique

Quand le courant est nul ($i=0$), la tension est définie par les potentiels redox :

$$U_{\text{cell}} = \Delta E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln K$$

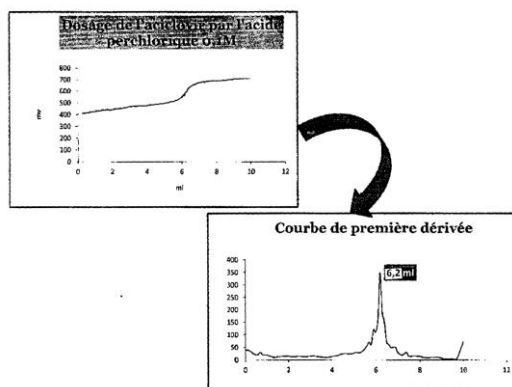
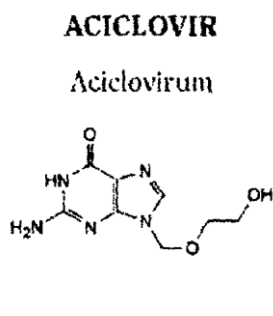
Exemple: Dosage de l'Aciclovir

-Dissoudre 0,150 g d'aciclovir dans 60 ml d'acide acétique anhydre, titrer par l'acide perchlorique 0,1 M.

-Le point de fin de titrage est déterminé par potentiomètre.

- effectuer un titrage à blanc

1 ml de $HClO_4$ (0,1M) correspond à 22,52 g d'Aciclovir

**Applications courantes :**

- Détection de point de titrage : la concentration d'un ion est obtenue directement à partir de la mesure du Potentiel d'une électrode indicatrice par rapport à une électrode de référence.

Appareillage

- une électrode de référence (calomel ou Ag/AgCl₂);
 - une électrode indicatrice choisie en fonction des composés à doser : électrode de verre ou électrode métallique (Pt, Au, Ag, Hg, etc.)
 - un appareil de mesure du potentiel (voltmètre, mesures avec une précision de 1 mV).
- => Simple et peu coûteux

4.2. Titrage ampérométrique

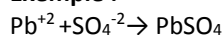
L'ampérométrie permet de suivre au cours de dosage les variations de concentration qui subit la substance à doser à partir de la mesure de l'intensité du courant traversant les électrodes, le point équivalent apparaît comme un point singulier de la courbe de variation de l'intensité en fonction de la quantité de réactif versé.

Principe :

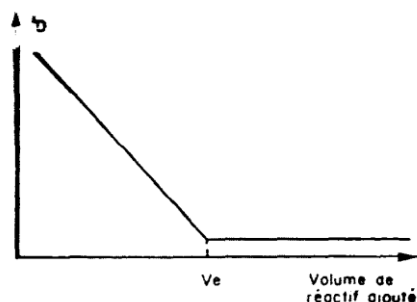
Il existe deux types de systèmes d'électrodes ampérométrique

- une électrode de référence et électrode indicatrice,
- 2 électrodes indicatrices, identiques ou de natures différentes : dans tous les cas, ces électrodes sont maintenues à une différence de potentiel $U = \text{Constante}$, tel qu'il existe un courant de diffusion de la substance électroactive.

On suivra la variation de l'intensité du courant en fonction de la quantité de réactif titrant ajouté: $i = f(c)$ et on déterminé le point de fin de titrage.

Exemple :

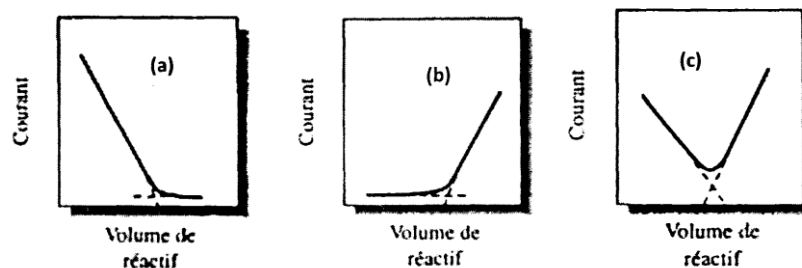
Ici le plomb sera la substance électroactive et SO_4^{-2} ne sera pas électroactive dans les conditions de la réaction



Titration ampérométrique de Pb^{+2}

Au fur et à mesure de l'addition de SO_4^{-2} , la concentration en Pb^{+2} diminue de même que le courant (en valeur absolue) puisque il est proportionnel à la concentration en Pb^{+2} en solution ; au point équivalent, $[Pb^{+2}] = 0$, SO_4^{-2} n'est pas électroactive (EA), on a tracé relativement plat correspondant au courant résiduel.

- Les courbes de titrage ampérométriques prenant généralement l'une des allures présentées sur la figure suivante.



Exemples de courbes de titrage ampérométrique : (a) l'analyte est réduit, le réactif ne l'est pas ; (b) le réactif est réduit, l'analyte ne l'est pas ; (c) le réactif et l'analyte sont tous deux réduits

Les principaux avantages des technique ampérométrique sont :

- la rapidité
- La possibilité de travailler sur les solutions très diluées que l'on ne pourrait titrer par la méthode classique
- La possibilité de travailler en présence d'autre espèce, même en grande quantité, dans la mesure où elles ne sont pas électroactives au potentiel imposé.

Appareillage:

- une source de tension réglable et un microampèremètre sensible.

- un système de détection :

Electrode indicatrice (platine, goutte de mercure, carbone, etc.)

Electrode référence (calomel ou argent-chlorure d'argent)

4.3. Coulométrie

La **coulométrie** est le nom donné à un groupe de techniques en chimie analytique permettant de déterminer la quantité de matière transformée durant une électrolyse en mesurant la quantité d'électricité (exprimée en coulombs) consommée ou produite. Il existe deux catégories de techniques coulométriques :

- la **coulométrie à potentiel constant** consiste à maintenir le potentiel électrique (exprimé en volts) constant durant la réaction en utilisant un potentiostat ;
- le **titrage coulométrique** ou **coulométrie à courant constant**, consiste à maintenir l'intensité du courant (exprimée en ampères) constante en utilisant un ampérost.

Méthode électrochimique d'analyse quantitative, le plus souvent en solution, fondée sur la réalisation d'une électrolyse totale.

- Oxydation ou réduction électrolytiques 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

La quantité de réactif produite peut être facilement calculée à l'aide de la loi de Faraday :

$$Q = i \cdot t$$

Avec:

Q : quantité d'électricité (C)

i : intensité du courant (A)

t : durée de l'électrolyse (s)

Coulométrie directe :

Détermination de la quantité d'électricité :

Au cours du temps le courant varie puisque proportionnel à la concentration par conséquent :

Un faraday = 96500 coulombs transforme électro chimiquement un équivalent gramme de substance

Loi de faraday pour un système $Ox + ne \rightarrow Red$

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF}$$

La constante F : constante de faraday à la charge électrique (en valeur absolue) équivalente à une mole d'électron (aussi bien qu'à une mole de protons) ; sa valeur, exprimé avec la même unité que la charge Q est la suivante :

$$F = 96484.56 \pm 0.27 \text{ coulombs /mole (C/mol)}$$

N : nombre de moles

n : nombres d'électrons mis en jeu

Titration Coulométrique :

Corps B à doser par réactif A (réaction chimique rapide et quantitative)



Réactif A préparé par électrolyse à intensité constante (rendement 100% en courant) et déterminer la quantité d'électricité correspondante (mesure de temps de réaction)

Mise en évidence de la fin de la réaction chimique :

- Indicateurs chimiques
- Potentiométrie
- Amperométrie
- Spectrophotométrie

4.4. Conductimétrie

La conductimétrie est une technique expérimentale basée sur la mesure de la conductance (G), grandeur inverse de la résistance (R). Cette grandeur G est caractéristique des ions qui composent le milieu.

Principe de la conductimétrie

Une cellule de conductimétrie est constituée de deux électrodes, de plaques identiques et parallèles et recouvertes de noir de platine. Ces électrodes sont reliées à un générateur de tension. Une fois la cellule plongée dans la solution ionique, on fait varier la tension à ses bornes et on mesure l'intensité du courant qui la traverse. Le conductimètre s'appuie sur la loi d'Ohm :

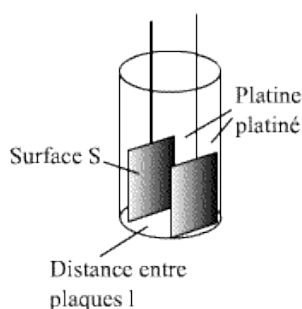
$$E = R \times I$$

Où E représente la tension donnée en volts, I l'intensité exprimée en ampères et R la résistance exprimée en ohms. Il donne ensuite une valeur de la conductance G, exprimée en siemens, sachant que :

$$G = 1/R$$

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

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



- La résistance R (en Ω) d'un fil métallique ou de la solution

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

L (en cm) est la longueur du fil ou la distance entre deux électrodes

S (en cm^2) est la section du fil ou la surface des électrodes

ρ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) est la résistivité du conducteur ou de la solution.

-La conductivité χ ou σ (en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) est l'inverse de la résistivité.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \text{ et s'exprime en Siemens par mètre (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$$

- La conductance $G = \frac{1}{R}$

La conductivité σ (conductance spécifique) (siemens par centimètre (S/cm) ou ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) d'une solution est par définition l'inverse de la résistivité ρ (conductance est l'inverse de la résistance R).

La résistance R (Ω) d'un conducteur de section S (cm^2) et la longueur (cm) est donnée par l'expression :

$$R = \rho \frac{L}{S} \Rightarrow R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{S} \quad \text{Soit} \quad \sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S}$$

$$\sigma = G \frac{L}{S} = k \times G \quad \begin{cases} G = \text{conductance (en S)} \\ k = \text{constante de cellule (en m}^{-1}\text{)} \\ \sigma = \text{conductivité (en S.m}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

Conductivité équivalente molaire:

La conductivité dépend de :

- La résistance de l'environnement au déplacement des espèces chargées, c'est-à-dire du solvant (à travers la viscosité) et de la température (qui impacte également la viscosité)
- La concentration C des ions présents dans la solution, c'est-à-dire du nombre de porteurs de charges par unité de volume
- Nombre de charges Z transportées par l'ion.

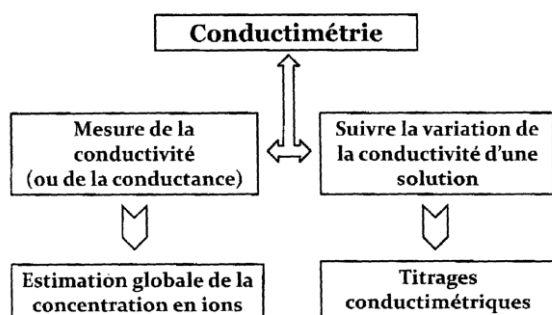
La conductivité équivalente molaire limite

En fait, on peut considérer que dans une solution donnée (si elle n'est pas trop concentrée), chaque ion apporte une contribution indépendante des autres. On définit alors pour chaque ion une conductivité équivalente molaire limite notée λ° .

Les conductivités équivalentes molaires limites sont caractéristiques de chaque ion à une température donnée dans un solvant donné.

La conductivité dépend donc de la nature des ions, de leur concentration, du solvant et de la température.

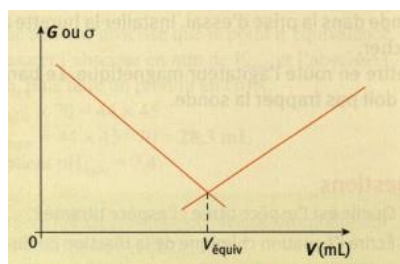
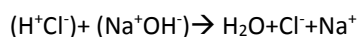
$$\chi = \sum c_i z_i \lambda_i^\circ$$



Titration conductimétrique

Cette méthode s'utilise dans le cas où l'espèce chimique à titrer est un ion. On mesure la conductance G ou la conductivité σ en fonction du volume de solution titrant versé.

Exemple : Dosage d'un acide fort par une base forte Neutralisation de HCl par NaOH.



Avant le point d'équivalence : les ions H^+ ($\lambda = 350$) sont remplacés par les ions Na^+ ($\lambda = 50$) donc la conductivité de la solution diminue.

Après le point d'équivalence : introduction des ions Na^+ ($\lambda = 50$) et OH^- ($\lambda = 200$) la conductivité de la solution augmente.

Applications de la conductimétrie :

- Contrôle de la pureté : dans la déminéralisation et la désionisation de l'eau, la mesure de la conductivité permet de contrôler et d'analyser les eaux permutées, usées, minérales, Elle permet de déterminer la salinité des eaux de mer ;
- Détermination des constantes d'équilibre : la constante d'acidité des produits de solubilité ;
- Analyse des gaz : l'absorption des substances ionisables dans des solvants permet de mesurer la variation de la conductivité ;
- Détermination du point isoélectrique des acides aminés : la variation de la conductivité en fonction du pH passe par un minimum en ce point ;
- Etude de la cinétique : souvent en cours de réaction, il se forme des produits dont la conductivité équivalente est différente de celle des réactifs ;
- Dosage de substances moléculaires : il suffit que ces substances puissent être hydrolysées ;
- Transport des ions médicamenteux dans l'organisme : l'électrolyte, appliqué sur la peau, est relié au pôle négatif/positif pour faire pénétrer un anion/cation.

5. Intérêt de l'analyse électrochimique :

En électrochimie c'est surtout l'activité qui compte, on peut seulement approximer

- Appareillage peu coûteux
- Limites de détection très basses
- Spécificité à un état d'oxydation de l'élément
- Spécifique aux activités plutôt qu'aux concentrations des espèces
- Chimiques
- Nombreuses informations :
 - Stœchiométrie
 - vitesse de transfert de charge aux interfaces
 - vitesse de transport de matière
 - Degré d'adsorption ou de chimisorption
 - vitesses et constantes d'équilibre des réactions chimiques

6. Applications l'analyse électrochimique

- contrôle de la qualité des produits finis et des matières premières dans l'industrie pharmaceutique
- contrôle des produits cosmétologiques
- contrôle du degré de pollution des eaux
- analyses toxicologiques...