

- Protométrie en milieu non aqueux
- Méthodes électrochimiques d'analyse

Rappels et compléments de cours

Un dernier complément de Chimie Analytique

- 2 domaines abordés:
 - 1) Protométrie en milieu non aqueux
 - Cours de 2^{ème} année complété par des QCM
 - 2) Méthodes électrochimiques d'analyse
 - Complément 2^{ème} année
- Un objectif:
 - Réussir certains QCM qui peuvent tomber
(5 QCS-QCM de chimie analytique au concours)

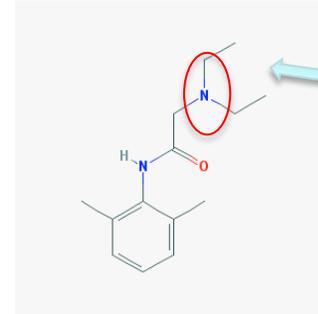
Protométrie en milieu non aqueux

Le dosage acide/base en milieu non aqueux : un aperçu

- Rationnel:

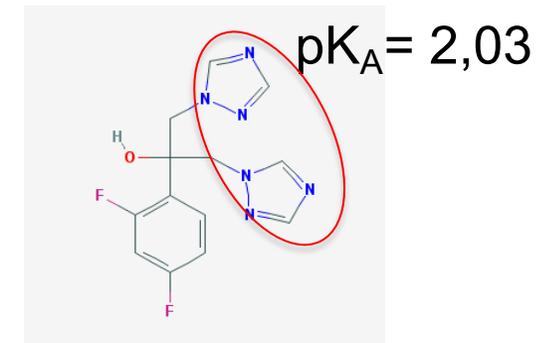
- 1) Très faible solubilité dans l'eau de certains principes actifs acides ou basiques
- 2) Espèces trop faibles dans l'eau : pK_A trop petit pour les bases, ou trop élevé pour les acides

ex₁: lidocaïne, $pK_A \approx 7,93$



BASES

ex₂: les antifongiques azolés : fluconazole



ex₃: la 3^{ème} acidité d' H_3PO_4 ($pK_{A1} = 12,4$)

Comment procéder ?

1. Augmenter la solubilité :

- Choisir un solvant de constante diélectrique (= permittivité) $\neq \epsilon_0 (\text{H}_2\text{O})$
- Mais, si ϵ_0 très $\leq \epsilon_0 (\text{H}_2\text{O})$: formation de paires d'ions

2. Augmenter = «exalter» la force de acides et des bases à doser :

- Choisir un solvant dit «amphiprotique» approprié

3. Difficulté :

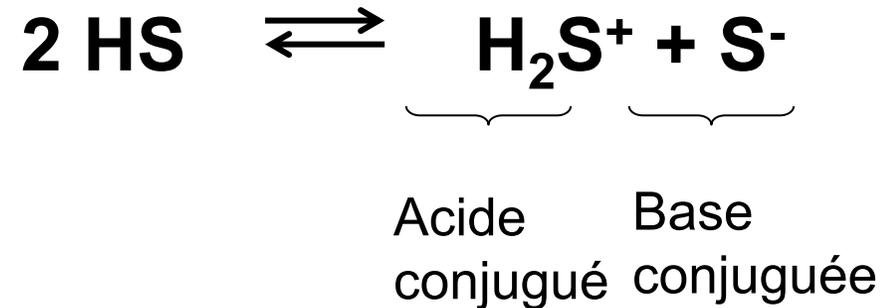
- Superposer, dans la pratique, les notions 1) et 2)

Solubiliser : l'importance de l' ϵ_0 des solvants

	ϵ_0	
DMF	109,5	Il n'existe quasiment pas de paires d'ions Pouvoir dissociant élevé
Eau	78,5	
DMSO	48,9	Formation de paires d'ions possible Pouvoir dissociant intermédiaire
Acétonitrile	36,2	
Ethanol	24,3	
Acétone	20,7	Il n'existe pas d'ions isolés : paires d'ions Pouvoir dissociant faible
Pyridine	12,3	
Acide acétique	6,2	
Chloroforme	4,8	

Exalter la force des acides et des bases : les solvants amphiprotiques

Par analogie avec H_2O , les solvants ampholytes (HS) (= acides et basiques) comme H_2O sont dits amphiprotiques :



En conséquence, on peut définir :

- Une autoprolyse de HS : $K_s = [\text{H}_2\text{S}^+][\text{S}^-]$ ou $\text{p}K_s = \text{pH}_2\text{S}^+ + \text{pS}^-$
(produit ionique du solvant HS, cf. $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ dans H_2O)
- Un pH $\text{pH} = -\log [\text{H}_2\text{S}^+]$ (pour H_2O , $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$)
- Une force relative ($\text{p}K_A$) des acides et des bases dans HS

Exemples de solvants amphiprotiques

HS	H_2S^+	S^-	pK _s
DMSO	$C_2H_6SOH^+$	$C_2H_6SO^-$	33
Ammoniac liquide	NH_4^+	NH_2^-	28
Acétonitrile	CH_3CNH^+	CH_3CN^-	20
Ethanol	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	19
Méthanol	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	17
Acide acétique	$CH_3-CO_2H_2^+$	$CH_3-CO_2^-$	15
Eau	H_3O^+	OH^-	14
Acide sulfurique	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	3

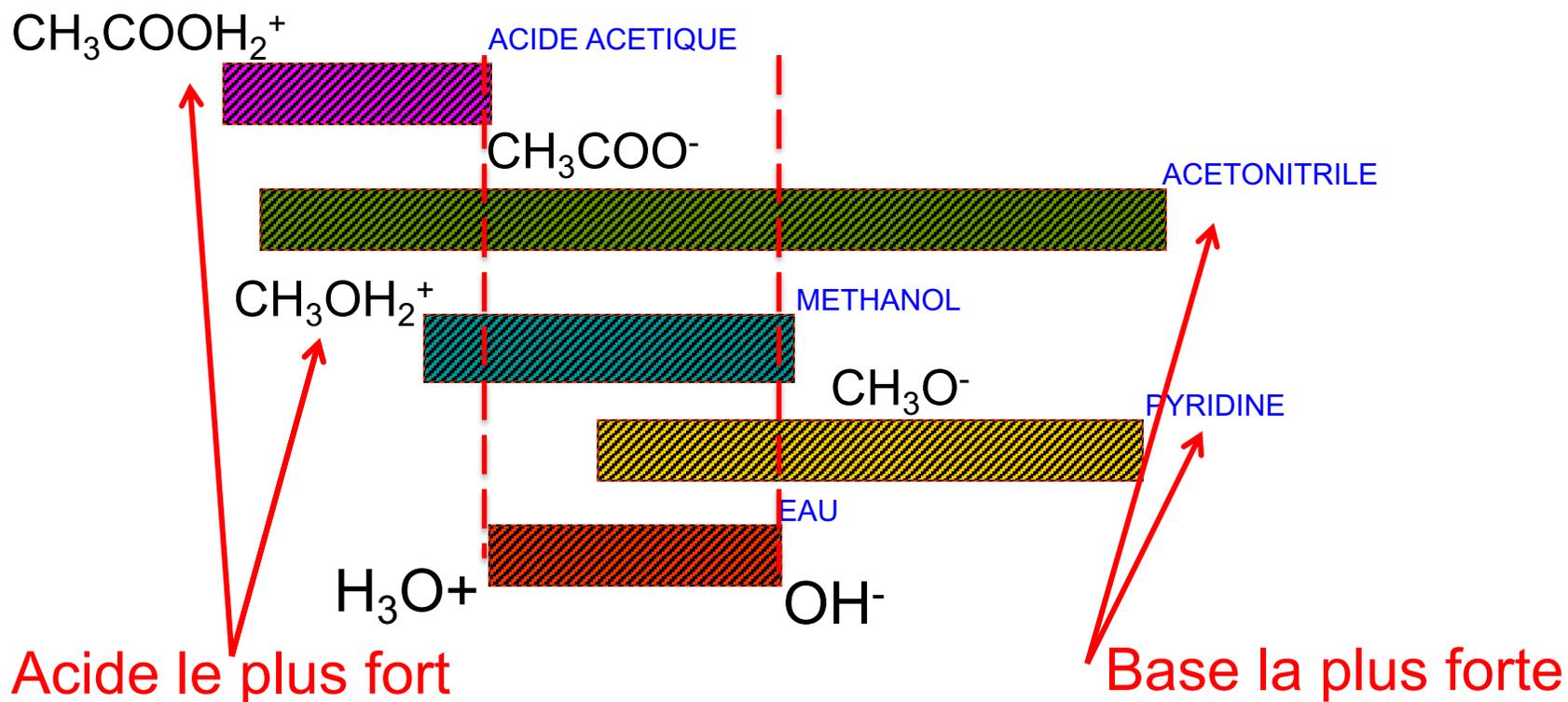
Plus le pK_s ↗, plus $[SH_2^+]$ et $[S^-]$ ↘, moins HS est dissociant

Le solvant amphiprotique HS peut être:

- Plus acide que l'eau (CH_3COOH)
- Plus basique que l'eau (diméthylformamide ou DMF)
- Plus acide et plus basique (CH_3OH)
- Conséquence:
 - Son domaine de définition (pK_s) peut se positionner par rapport à celui de l'eau ($\text{pK}_e = 14$ à $+ 25\text{C}^\circ$ sous 1 atm)

↳ Notion de comparaison d'échelles

Les échelles de pH dans différents solvants amphiprotiques

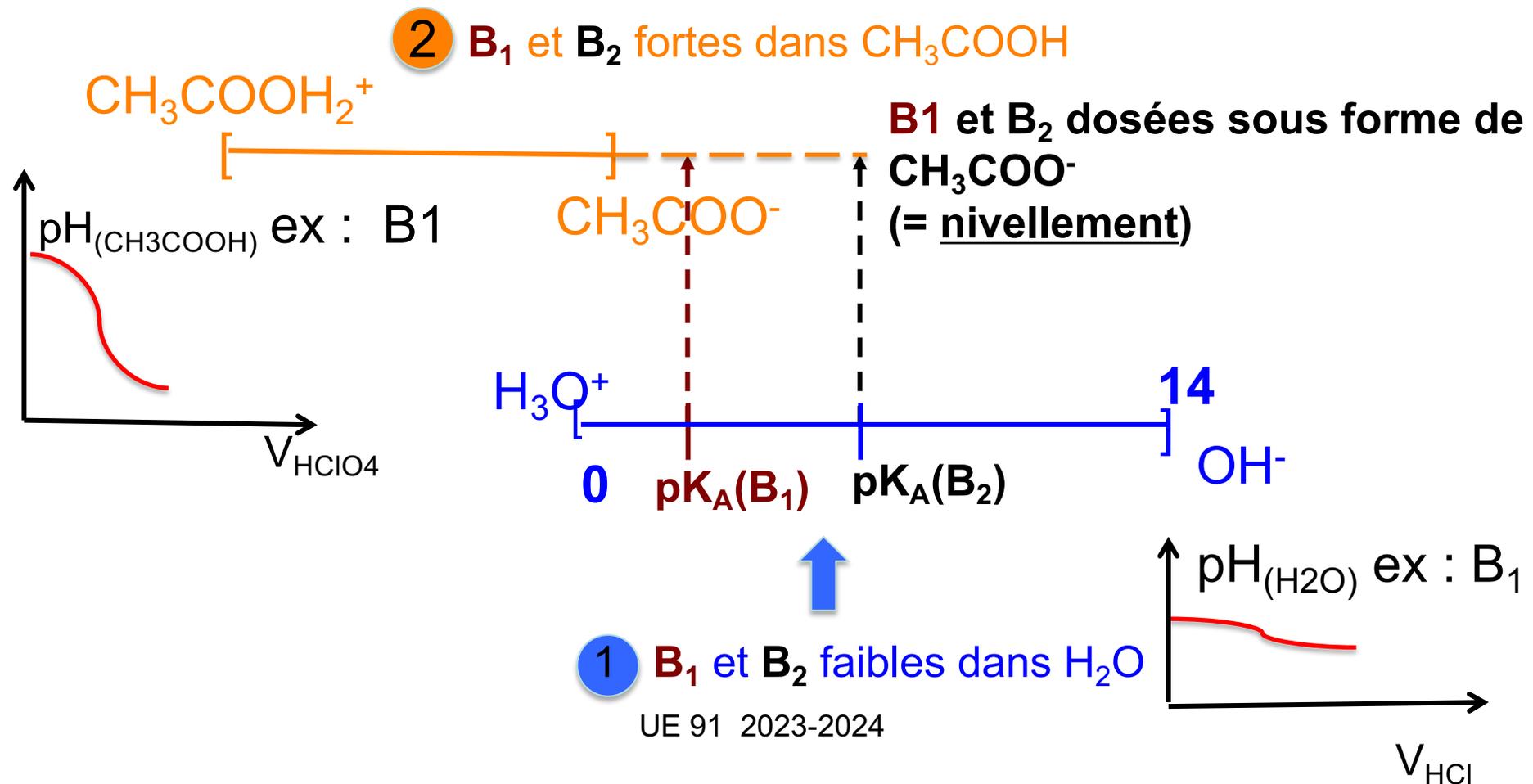


- L'acide acétique est plus acide que l'eau
- La pyridine est plus basique que l'eau
- Le méthanol et l'acétonitrile sont à la fois plus basique et plus acide que l'eau

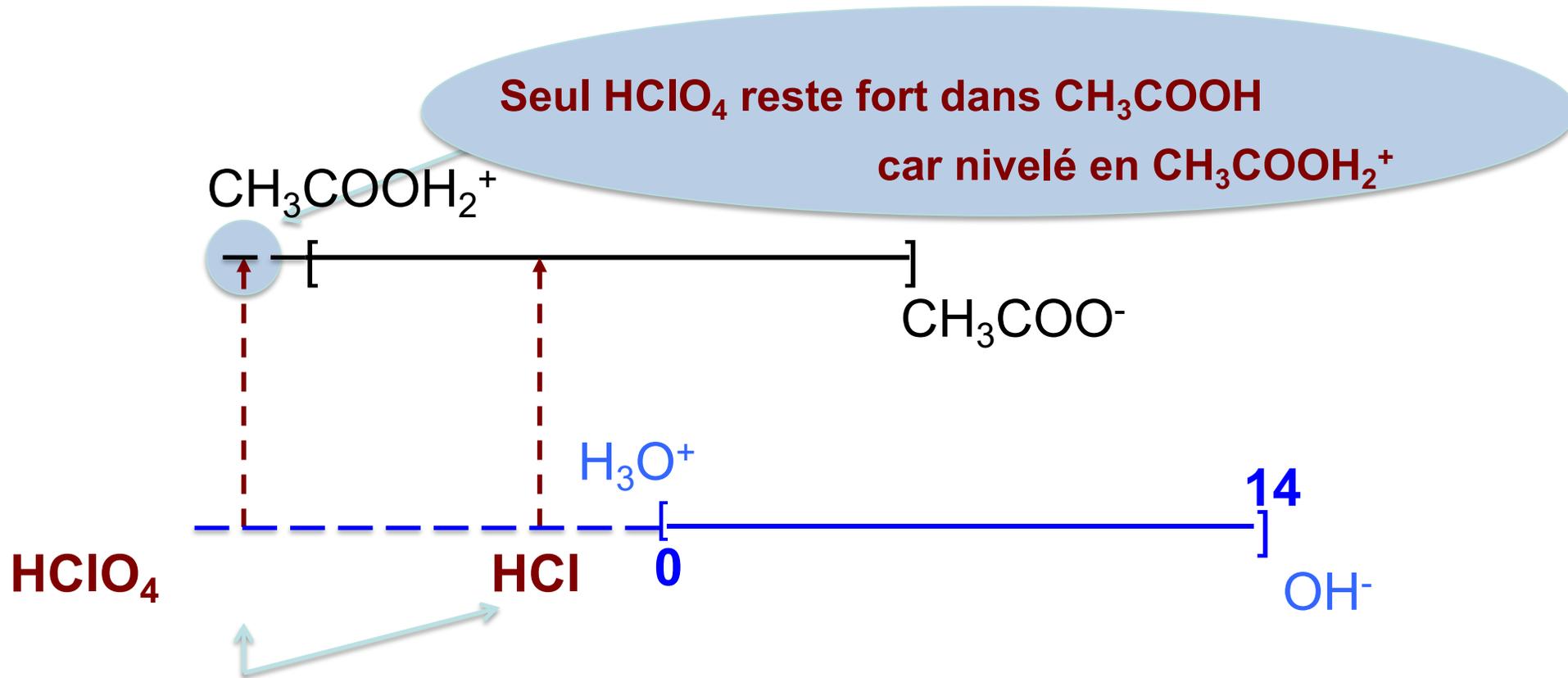
Intérêt des changements de solvants pour les dosages

- Exalter la force des acides et des bases
 - Pour exalter la force d'une base : on se place en solvant acide (ex: CH_3COOH)
 - Pour exalter la force d'un acide : on se place en solvant basique (ex: DMF, pyridine)
- Contourner les problèmes de solubilité
 - Utilisation très courante de l'éthanol, du méthanol ou de l'acétone

Un exemple important : le dosage des bases dans l'acide acétique (AcOH)



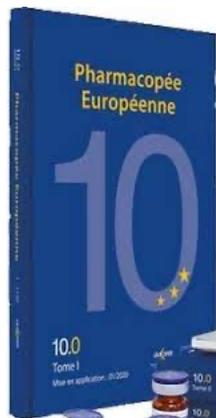
Quel acide pour doser les bases dans l'acide acétique ?



(2 acides forts nivelés dans H_2O en H_3O^+)
 $HClO_4$ reste fort dans CH_3COOH
 HCl devient faible dans CH_3COOH

Applications de la protométrie en milieu non aqueux

- Très nombreuses en contrôle qualité pharmaceutique
 - Pharmacopées: USP et Ph.Eur.
- **Expérimentalement**
 - Soit potentiométrie avec électrode de verre
 - Soit volumétrie avec un indicateur coloré



Rôle du caractère amphiprotique du solvant

Ex 1: dosage de la quinine (base) dans l'acide acétique (AcOH)



← PAIRE D'IONS

- **Bilan:**



- **Commentaires:**

- La base (Q) trop faible dans l'eau; plus forte dans AcOH dosable par HClO_4 , acide fort dans AcOH

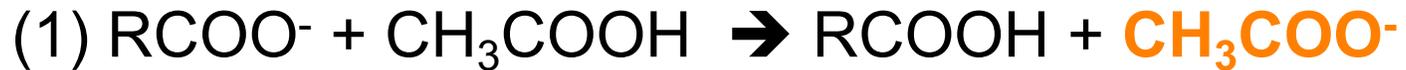
- $(\text{QH}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-)$ et $(\text{QH}^+, \text{ClO}_4^-)$: **P.I** car ϵ_0 (AcOH) très faible (≈ 6) et ions de charges opposées



- CH_3COO^- est dosé car c'est la base la plus forte dans AcOH

Rôle du pouvoir amphiprotique du solvant :

Ex 2: dosage du valproate de sodium (DEPAKINE®) dans l'acide acétique AcOH



- **Bilan:**

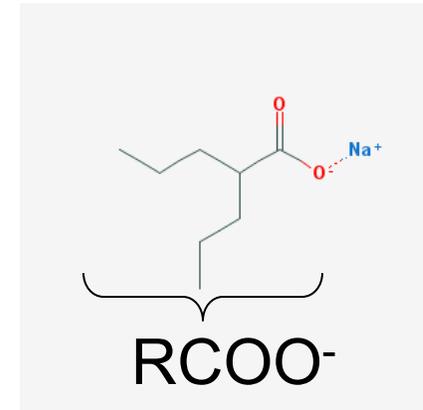


- **Commentaires:**

- RCOO^- base conjuguée trop faible dans l'eau ($\text{pK}_A \sim 4,6$); plus forte dans AcOH; et HClO_4 , acide fort dans AcOH

- **Pas de P.I** malgré ϵ_0 (AcOH) très faible (≈ 6) **car** pas de charges opposées (\neq avec le dosage de la quinine)

- CH_3COO^- dosé car base la plus forte dans AcOH (idem quinine)



Parmi les propositions suivantes, laquelle est inexacte ?

Le titrage en milieu non aqueux de l'éphédrine base est réalisé :

- A. Dans un solvant acide
- B. Par potentiométrie avec une électrode de verre
- C. Par titrimétrie en présence d'un indicateur coloré
- D. Par l'acide chlorhydrique
- E. Par l'acide perchlorique

Parmi les propositions suivantes, laquelle est inexacte ?
Le titrage en milieu non aqueux de l'éphédrine base est réalisé :

- A. Dans un solvant acide
- B. Par potentiométrie avec une électrode de verre
- C. Par titrimétrie en présence d'un indicateur coloré
- D. Par l'acide chlorhydrique**
- E. Par l'acide perchlorique

Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?
Le titrage du valproate de sodium ($pK_a = 5,0$) par l'acide perchlorique peut être effectué :

- A. Dans l'eau
- B. Dans la pyridine
- C. Dans l'acide acétique
- D. Dans l'éther éthylique
- E. A l'aide d'une électrode de verre

Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?
Le titrage du valproate de sodium ($pK_a = 5,0$) par l'acide perchlorique peut être effectué :

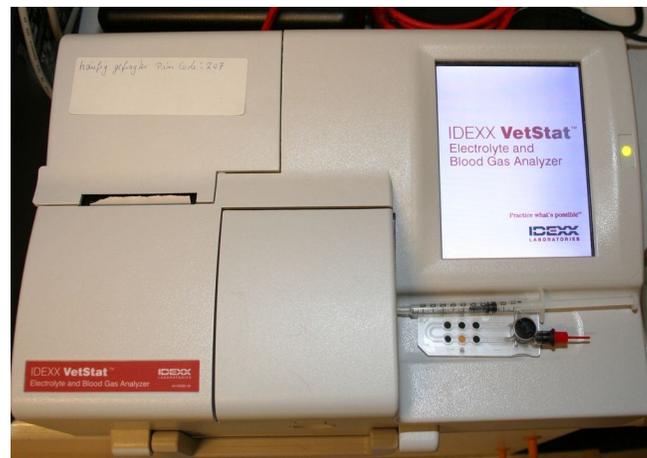
- A. Dans l'eau
- B. Dans la pyridine
- C. Dans l'acide acétique**
- D. Dans l'éther éthylique
- E. A l'aide d'une électrode de verre**

Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?
Le dosage titrimétrique d'un acide faible de $pK_a = 8,0$ dans l'eau peut être réalisé :

- A. Dans l'eau
- B. Dans l'acide acétique
- C. Dans la pyridine
- D. En présence d'un indicateur coloré
- E. Par le méthylate de sodium

Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?
Le dosage titrimétrique d'un acide faible de $pK_a = 8,0$ dans l'eau peut être réalisé :

- A. Dans l'eau
- B. Dans l'acide acétique
- C. Dans la pyridine**
- D. En présence d'un indicateur coloré**
- E. Par le méthylate de sodium**



Introduction aux méthodes électrochimiques d'analyse

PLAN

- Electrolyse et courbes $i = f(E)$
- Classification et descriptions des méthodes

Quelques définitions

Réaction électrochimique

Echange d'e⁻ (équilibre redox) entre une espèce chimique électroactive (Ox ou Réd) en solution et un conducteur métallique.

Electrode

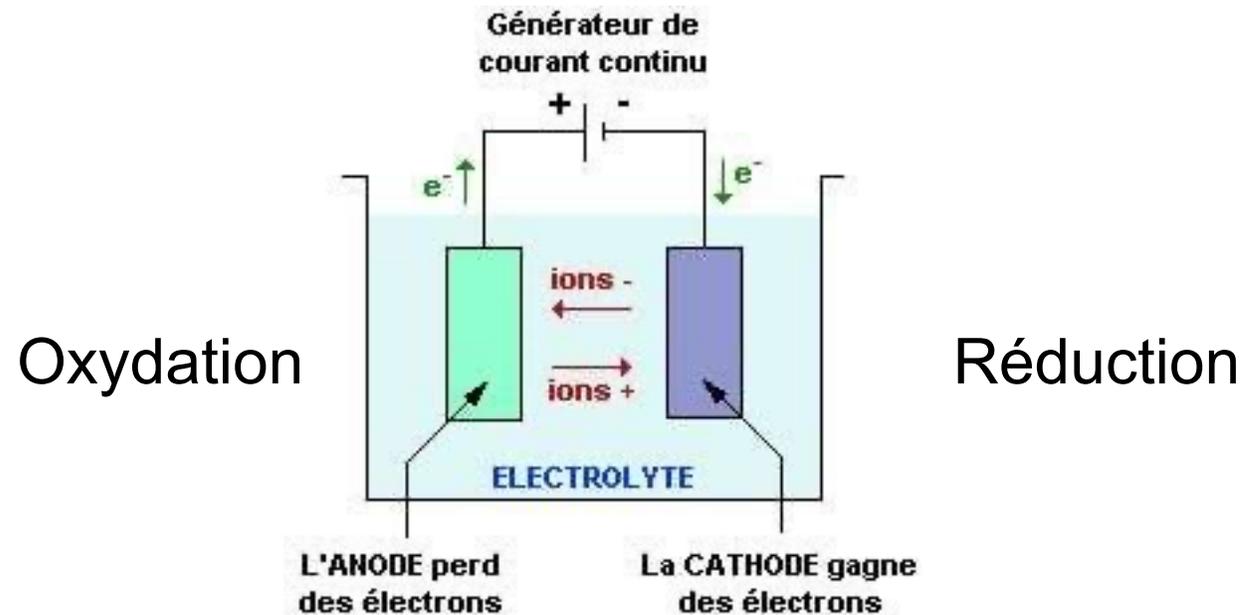
Le conducteur métallique = conducteur électronique

Electrolyte

La solution d'espèces électroactive = conducteur ionique

↳ **Pas d'électrons libres en solution**

Le circuit d'électrolyse



Passage de i car réaction redox aux électrodes
des ions en solution

L'électrolyse (I)

- **Une oxydo-réduction forcée et la transformation de l' E_{chimique} en $E_{\text{élec}}$**
 - Le plus souvent cathode et anode = Pt
 - i continu identique en tout point du circuit
 - I faible ($\approx \mu\text{A}$) : microélectrolyse
 - Un phénomène d'interface et en solution

L'interface électrode-solution (I): aspect thermodynamique

- Soit une solution d'espèces électroactives (ex: Fe^{3+} , Fe^{2+}) elle prend un potentiel d'équilibre:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

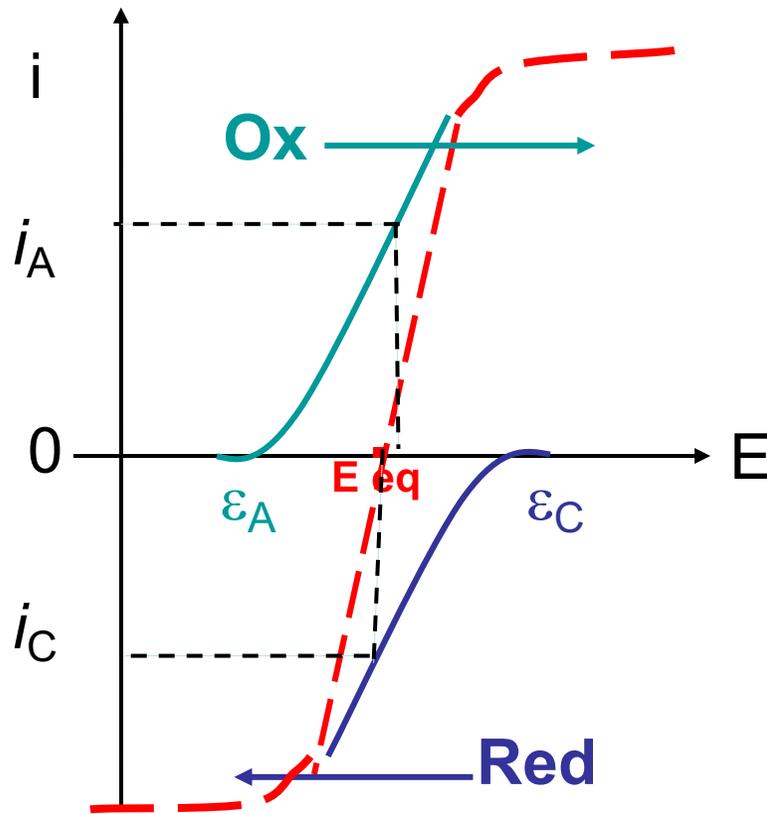
(Equation de Nernst)

- Si on introduit une électrode de Pt tel que $E_{imposé} \neq E_{éq}$
 - $E_{imposé}$ (par le générateur) $<$ $E_{éq}$
- $I_{Rédl} > I_{Oxl}$: il y a réduction cathodique: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
 - $E_{imposé}$ (par le générateur) $>$ $E_{éq}$
- $I_{Oxl} > I_{Rédl}$: il y a oxydation anodique: $\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

L'interface électrode-solution (II): aspect cinétique, courbes $i = f(E)$

- Plus $E_{\text{imposé}}$ différent de E^0 : plus la vitesse de la réaction est élevée, donc plus i est élevée et :
 - Par convention: si réduction $i = i_c < 0$
 - Par convention: si oxydation $i = i_A > 0$
- $i = f(E)$ caractérise quantitativement la cinétique des:
 - Systèmes rapides utilisables pour l'analyse
 - Systèmes lents non utilisables pour l'analyse (ex: H_2O)

Les systèmes rapides: l'électrolyse analytique, la courbe $i = f(E)$



- **Ex: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{NAD}^+/\text{NADH}^+$**
 - $E_{\text{éq}}$ = potentiel de Nernst = système à l'équilibre et $i = 0$ car $i_A = I_C$
- $$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$
- ε_A et ε_C = potentiels critiques
 - Quand E entre ε_A et ε_C : Ox et Réd simultanées
 - Quand $E > \varepsilon_C$ Oxydation
 - Quand $E < \varepsilon_A$ Réduction

Limitation de la vitesse de la réaction électrochimique (I): les phénomènes en solution

- Lié au transfert de masse à l'électrode dû à :
 - la **migration** des ions ($I_m \propto E$)
 - leur **diffusion** ($I_D \propto (C_{sol} - C_{elec})$) vers l'électrode
 - la **convection** ($I_C \propto T, P$)
 - Conséquence:

$$I = I_m + I_D + I_C \quad \text{donc} \quad i = f(E, \underline{C}, T, P)$$

Limitation de la vitesse de la réaction électrochimique (II): les phénomènes en solution

- Pour faire de l'analyse $\rightarrow i = f(\underline{\mathbf{C}})$
- **Conséquence il faut $I \approx I_D$ et, I_m et I_c négligeables:**
 - **Pour que I_c soit négligeable:** agitation et T cst
 - **Pour que I_m soit négligeable:** ajout d'électrolyte indifférent (sels non électroactifs en concentration élevée, *i.e.* LiClO_4 NaNO_3 ...) qui sature le transport

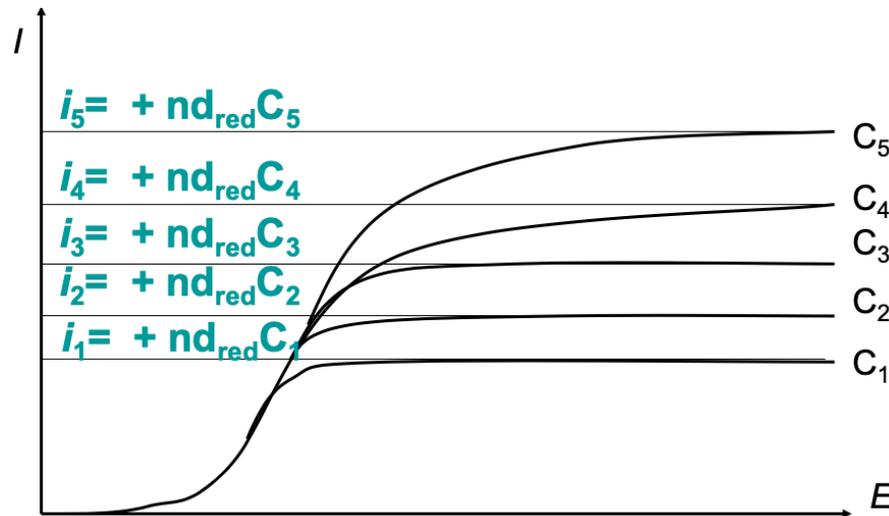
Limitation de la vitesse de la réaction électrochimique (III): les phénomènes en solution

- Quand $i \approx i_D$ et que i est Cst pour une C_{sol} donnée : le régime est dit « stationnaire »
- Car:
 - *la courbe $i = f(E)$ atteint un plateau de diffusion*
 - $I_D \propto (C_{sol} - C_{élec})$ avec $C_{élec} \approx 0$
 - I_D : *indépendant du temps (1ère loi de Fick)*
- Donc:

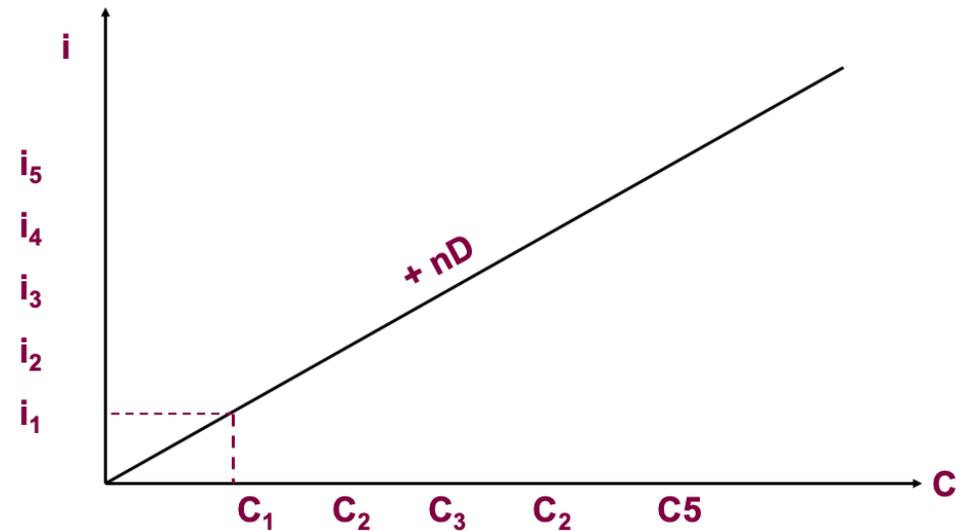
$$I \approx I_D \approx \pm n.d.C_{sol}$$

On travaille au plateau de diffusion:

L'exemple d'une oxydation



Etalonnage

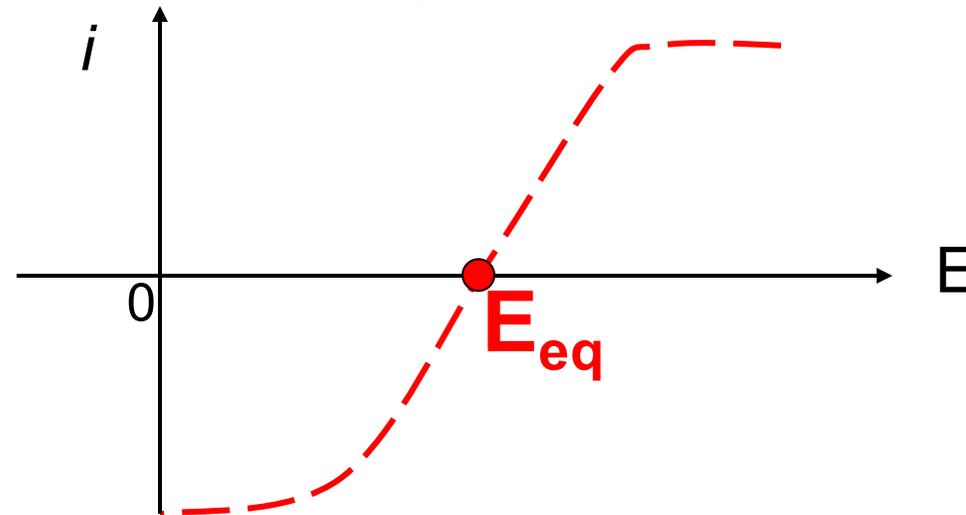


Classification des méthodes électrochimiques

- $i = 0$
 - Mesure du $E_{\text{éq}}$ → Potentiométrie
- $i \neq 0$
 - Microélectrolyse
 - Polarographie
 - Ampérométrie
 - Macroélectrolyse
 - Coulométrie

Méthodes fondées sur $i = 0$ (Pas d'électrolyse)

- Mesure du $E_{\text{éq}}$: Potentiométrie



Potentiométrie :

outils et caractéristiques communes

- L'instrument de mesure : électrode
- Deux types nécessaires:
 - De référence: $E_{\text{réf}}$ CST
 - De mesure: $E_m = f(\text{activité de l'espèce})$
 - $a = \gamma C$, a sans dimension
- Principe de la mesure:
 - On mesure la ddp (E) entre les deux électrodes

$$E = E_m - (E_{\text{réf}} + E_j)$$

Potentiométrie, outils communs (I): les électrodes de références

- **3 types**

- Hydrogène (ESH)

- Historique; origine des échelles de potentiels
- $E = 0 \text{ V}$ à $+25^\circ \text{ C}$

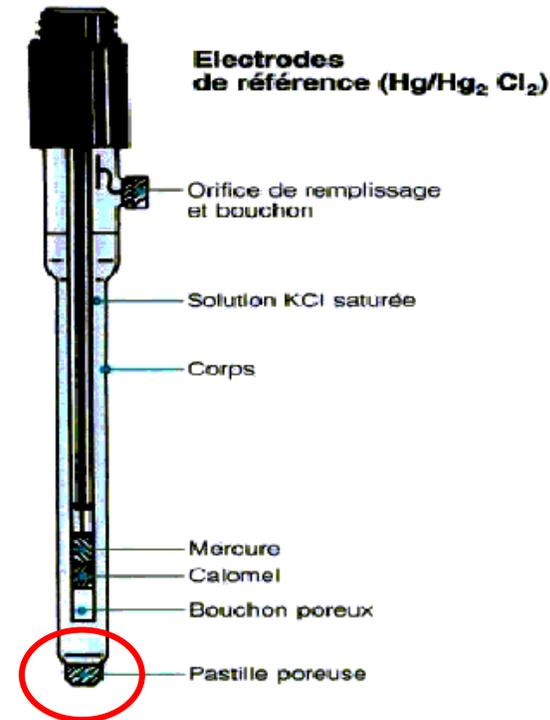
- Calomel (Hg_2Cl_2)

- $E_{\text{ESH}} = + 0,245 \text{ V}$

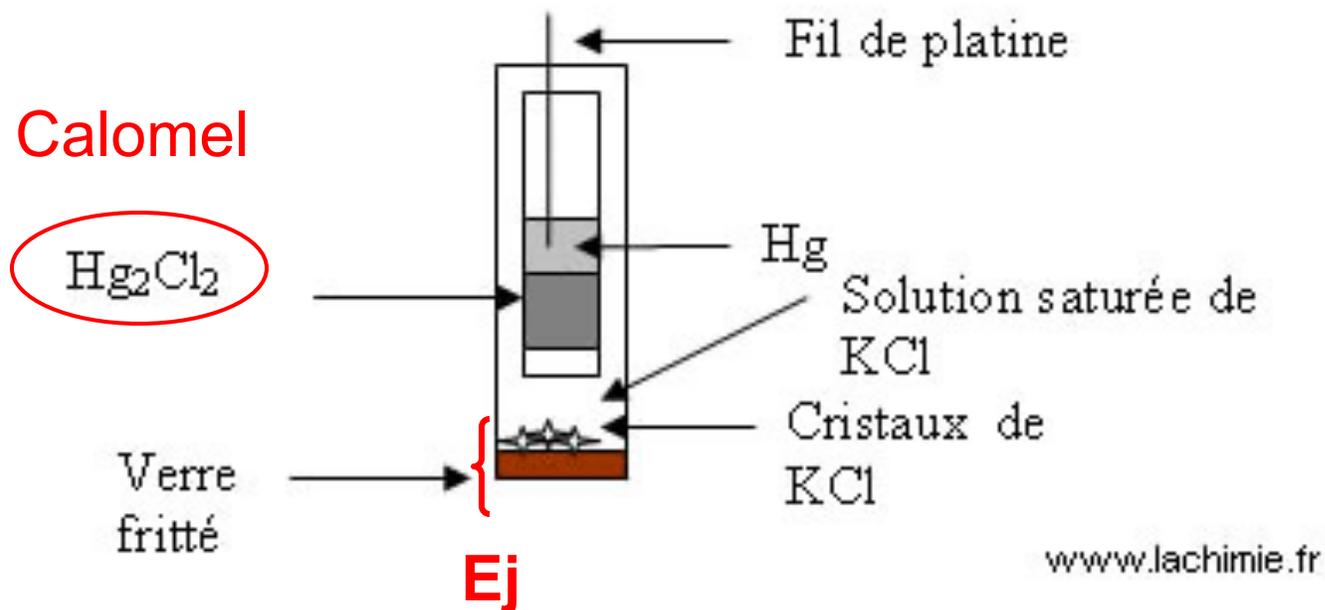
- Ag/AgCl

- $E_{\text{ESH}} = + 0,197 \text{ V}$

- $E_{\text{réf}}$ **CST** du fait de l'existence de E_j (potentiel de jonction)

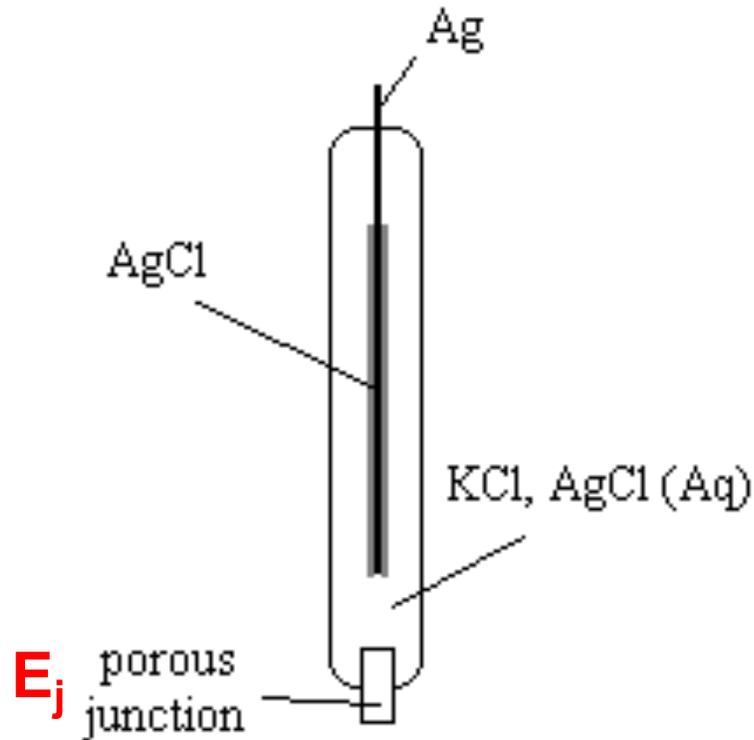


Exemple de l'électrode référence au calomel :



Exemple de l'électrode de référence d'argent

Ag/AgCl/KCl (3M)



- Principe:



Avec :

$$E_{\text{réf}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log |\text{Ag}^+| = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log \frac{K_s}{|\text{Cl}^-|}$$

$$E_{\text{réf}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log |K_s| - 0,059 \log |\text{Cl}^-|$$

Or, comme KCl est saturé : 3M ;

on considère que $|\text{Cl}^-| \approx \text{CST}$

Donc: $E_{\text{réf}} \text{ CST}$

Potentiométrie, outil communs (II): les électrodes de mesures

- **Métalliques**

- Attaquables

- 1ère espèce: $E = f(a_{M^{n+}})$: peu utilisées
 - 2ème espèce: $E = f(a_{X^{n-}})$: les électrodes de références

- Inattaquables (type Pt)

- Pour les méthodes indirectes: potentiométrique et ampérométrique

- **A membranes (sélectives)**

- Aux ions, ex: pH; Ca^{2+} , F^-)

- Au gaz, ex : pO_2 , pCO_2

- Au métabolites (biocapteur): urée, glucose, ac. lactique....

Potentiométrie: les méthodes analytiques

- **Méthodes directes**

- On mesure directement l'activité d'une espèce électroactive: $E_{\text{éq}} = f(a_X)$
- Sélectivité d'espèce: notion d'électrode sélective

- **Méthodes indirectes (indicatrices)**

- On mesure la variation de $E_{\text{éq}}$ en fonction de l'apport de réactif (courbe de titrage)
- Méthodes volumétriques, non sélective d'une espèce, calcul indirect de l'activité

Les méthodes potentiométriques directes



On mesure directement l'activité d'une espèce électroactive: $E_{\text{éq}}$

I) Les électrodes sélectives aux ions -caractéristiques communes-

- Réponse Nernstienne:

$$E = Cste \pm \frac{0,059}{z_x} \log a_x$$

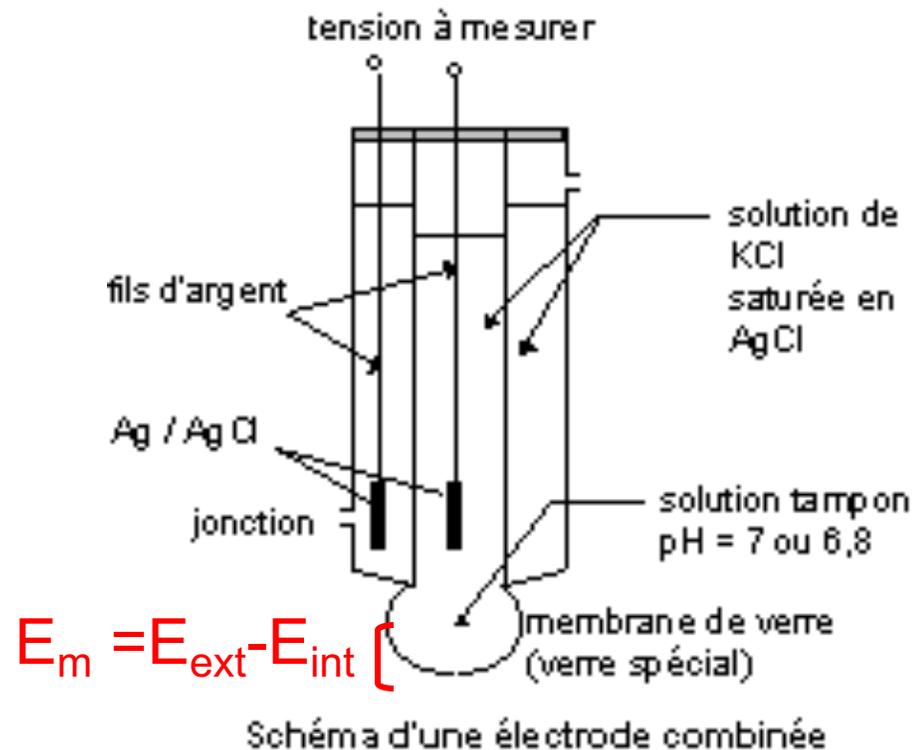
- Avec: X anion ou cation; Z charge de X; Cste : fonction de la membrane
- **Conséquence: la sensibilité diminue avec la charge**
- On mesure une activité, si pas trop concentré: la concentration ($a \approx C$)

- **Sélective et pas spécifique:**

- Avec n ions i interférents et $k_{(X,i)}$: coeff. de sélectivité de X par rapport à i :

$$E = Cste \pm \frac{0,0059}{z_x} \log \left[a_x + \left(\sum_{i=1}^n k_{(X,i)} \times a_{I_i} \right) \right]$$

Le modèle type de l'électrode sélective aux ions: l'électrode de verre sensible aux H_3O^+



- Schéma de l'électrode combinée
 - ↳ double électrode
 - ↳ (Mesure + réf. int.) + réf. externe
- Sensibilité à H_3O^+
 - ↳ Électrode de pH
 - ↳ Nature du verre

Le modèle type de l'électrode sélective aux ions:

Principe de la mesure de l'électrode de pH:

- On mesure la ddp: $E_m = E_{\text{ext}} - E_{\text{int}}$
- $E_m = f(a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ext}}})$ et $a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{int}}}$ qui est Cst
- Donc:

$$E_m = E_{\text{ext}} - E_{\text{int}} = 0,059 \log \frac{a_{\text{ext}(\text{H}_3\text{O}^+)}}{a_{\text{int}(\text{H}_3\text{O}^+)}}$$

$$\text{donc : } E_m = C + 0,059 \log a_{\text{ext}(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$\text{soit : } E_m = C - 0,059 \text{pH}$$

$$\text{au final, si } C_{\text{ste}} = C + E_{\text{ref int}}$$

on aura :

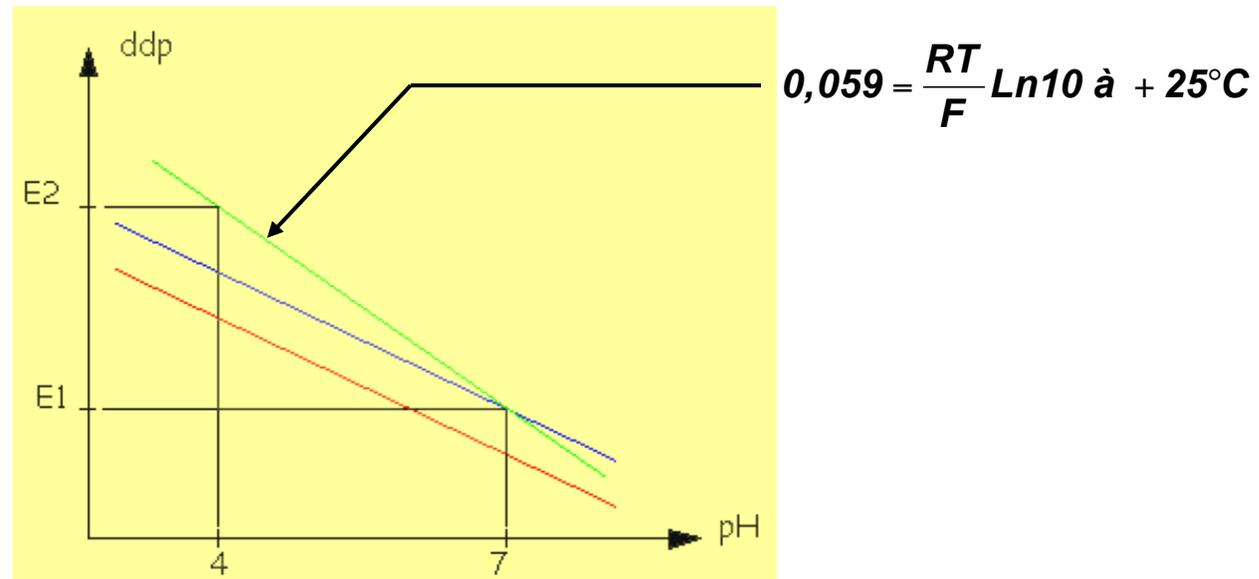
$$E_{\text{ind}} = C_{\text{ste}} - 0,059 \text{pH}$$

Le modèle type de l'électrode sélective aux ions: l'électrode de verre sensible aux H_3O^+

- **Limite d'utilisation:**
 - Conservation
 - La sélectivité aux ions
 - Les pH extrêmes (erreurs alcalines et acides)
- **L'étalonnage**
 - Régulier
 - Nécessite l'utilisation de solutions tampon
 - Au minimum 2 (pH 4,00 et 7,00)

L'étalonnage du pH mètre

- En pratique: une mesure de pente



Autres électrodes sélectives aux ions

- En verre: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+
 - Par « dopage » du verre par Al_2O_3 , B_2O_3 :
supprime la sélectivité à H_3O^+
- Monocristalline: F^-
 - $\text{LaF}_3 + \text{EuF}_2$ (dopant)
- Polycristallines: S^{2-}
- À membrane liquide: Ca^{2+}

↪ **Nature très diverse**

II) Les électrodes sélectives aux gaz

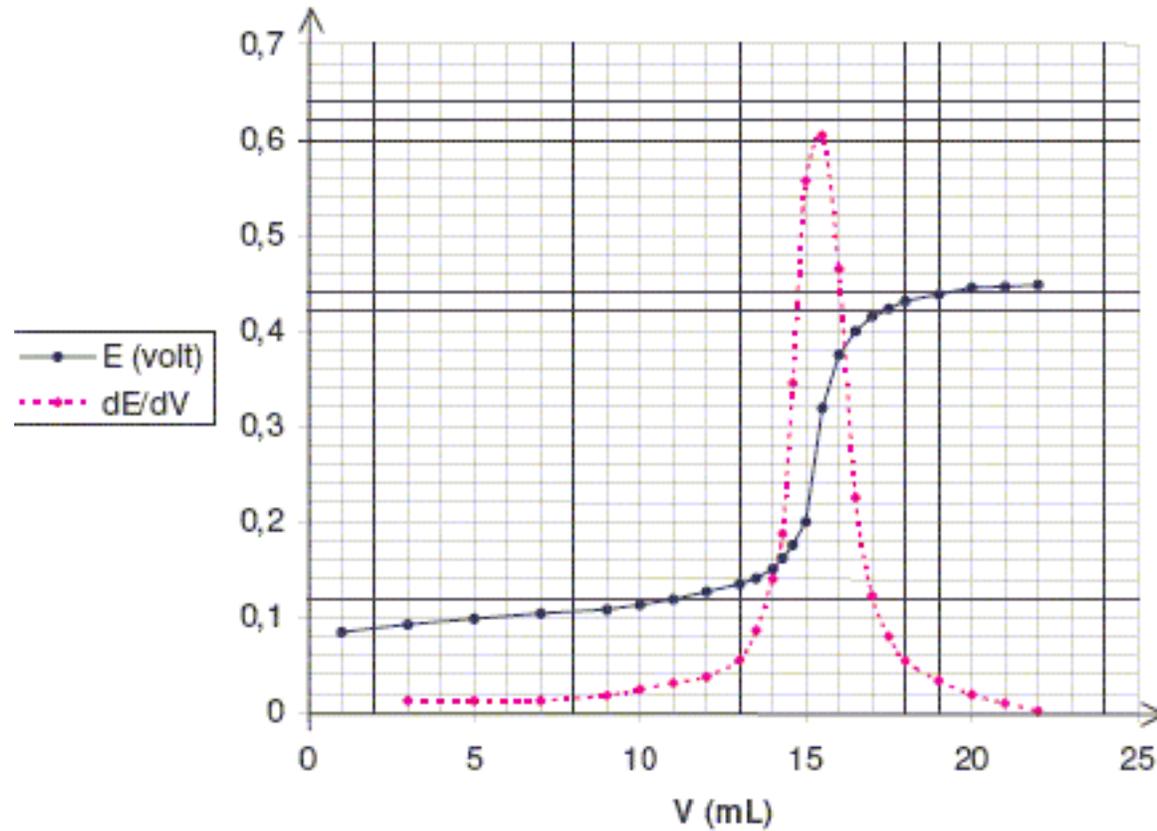
- CO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , NO_x : biologie et toxicologie
- Electrode composite (« gas sensor »):
 - De pH + membrane poreuse sélective
- Détection en solution ou à l'état gazeux
- Miniaturisable



III) Les électrodes sélectives aux métabolites: biocapteurs

- **Principe:**
 - enzyme fixée sur la membrane, ex: uréase, GOD...
- **Détection:**
 - Sélectives aux produits formés: électrodes sélectives ou à gaz: système combiné
- **Interférences:**
 - Au niveau du système de détection, pas au niveau mécanistique
- **Applications:**
 - Beaucoup d'automates de biologie clinique

Les méthodes potentiométriques indirectes (ou indicatrices)



Le dosage potentiométrique



- **Méthode indirecte**
 - On mesure $E = f(V_{mL})$
- **Précis (<1%), reproductible**
 - Permet les dosages des solutions colorées, des mélanges, la détermination des pK_A
- **Electrodes variées**
 - Membranes (pH)
 - Pt (redox, argentimétrie...)
 - Deux électrodes indicatrices: (Potentio. à intensité imposée)
- **Nombreuses applications (Ph. Eur, USP): Ac/base, redox.....**

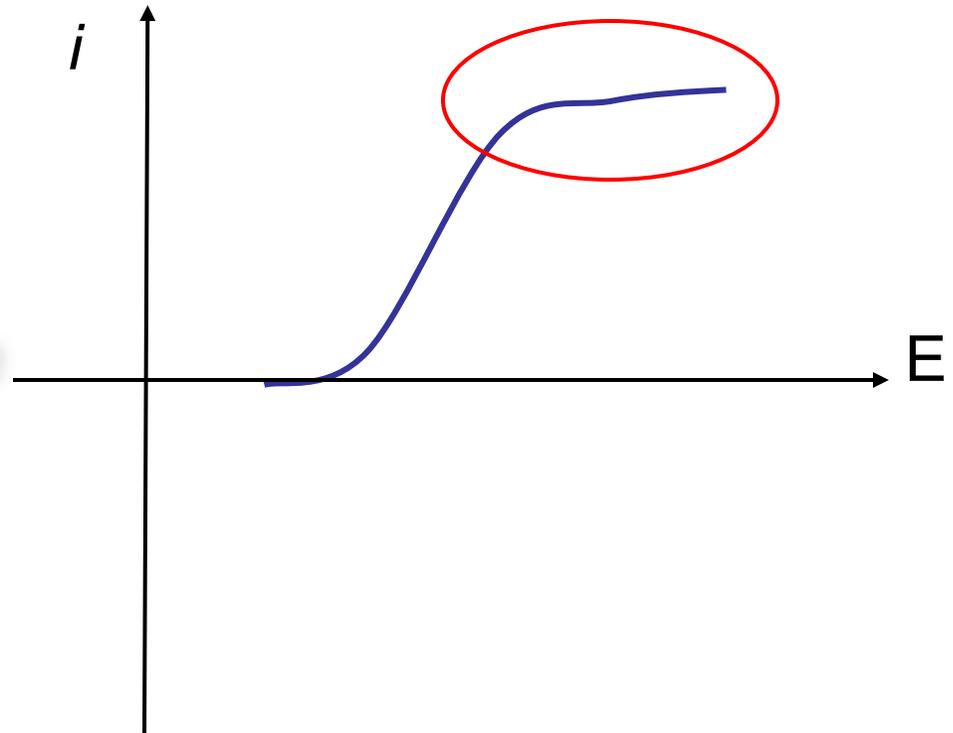
Exemple de méthodes fondées sur $i \neq 0$ (systèmes rapides)

– Microélectrolyse

- Polarographie
- Ampérométrie

– Macroélectrolyse

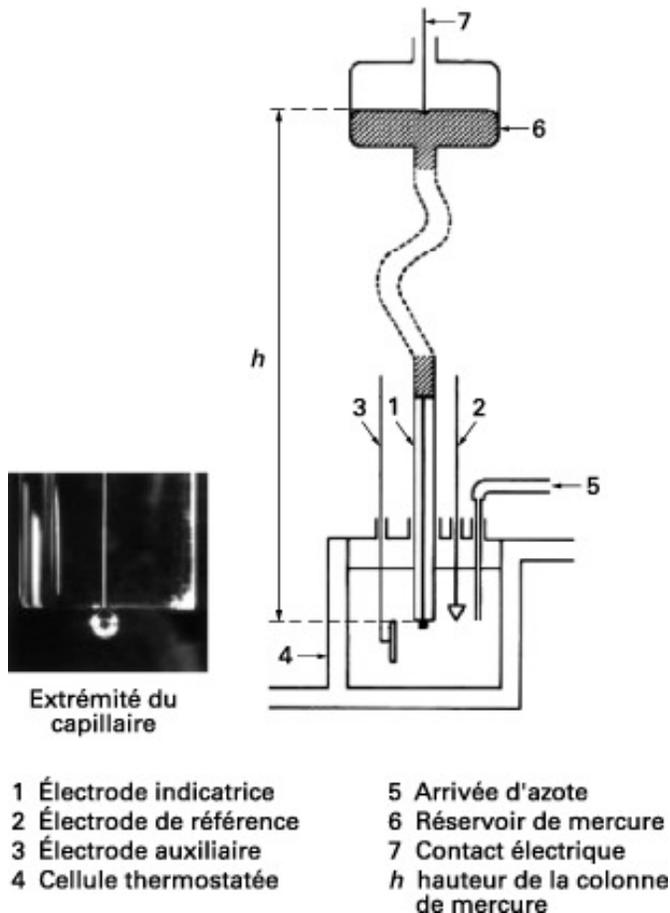
- Coulométrie



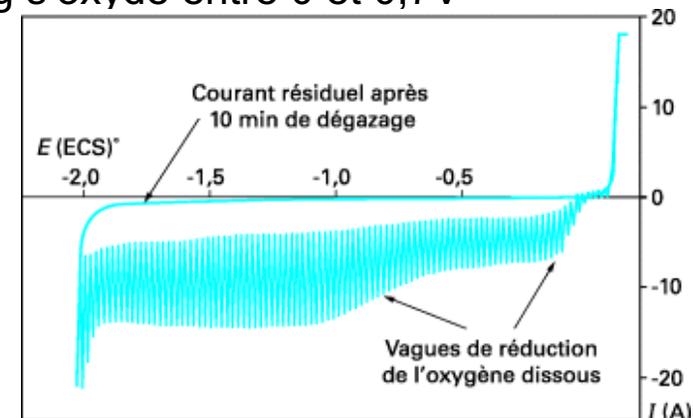
Les méthodes fondées sur $i \neq 0$:

1) Polarographie

Consiste à appliquer une tension constante aux électrodes, ce qui provoque la réduction ou l'oxydation de l'espèce chimique étudiée. Le courant résultant dépend alors directement de la concentration de l'élément en question



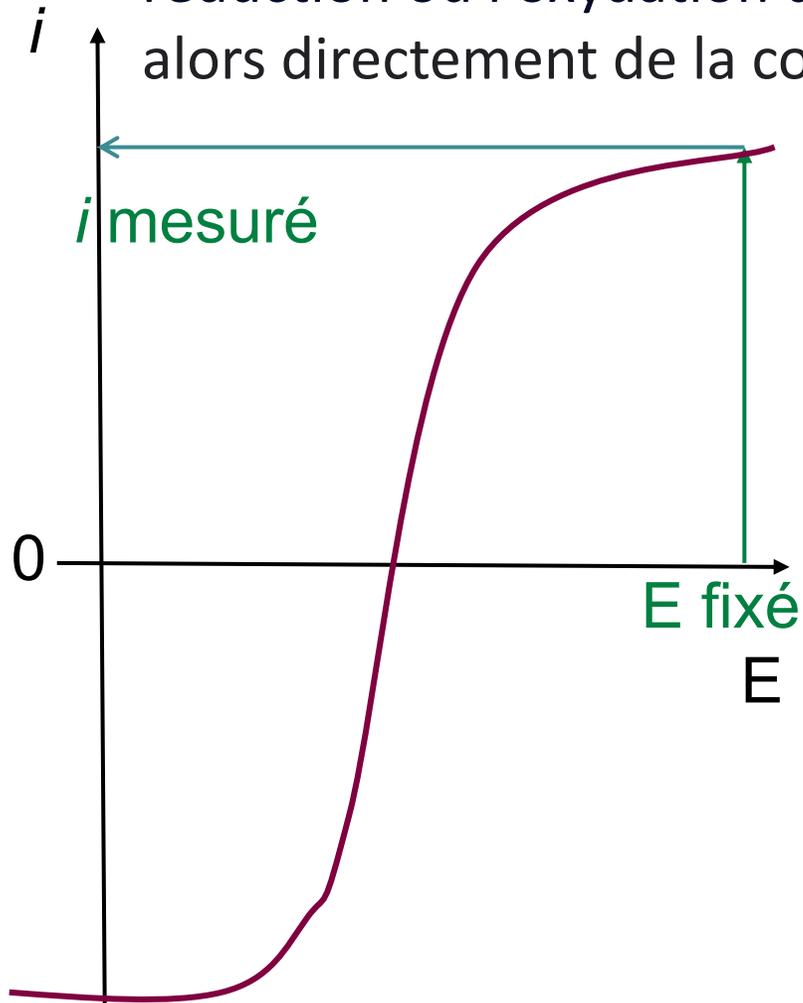
- Microélectrolyse
- On balaye E : voltamétrie ou voltampérométrie
- **Voltamétrie à goutte tombante de Hg : polarographie (schéma)**
- On travaille en réduction:
 - l' O_2 dissous gêne \Rightarrow dégazage N_2 +++
 - Le Hg s'oxyde entre 0 et 0,7V



Les méthodes fondées sur $i \neq 0$:

2) Ampérométrie

Consiste à appliquer une tension constante aux électrodes, ce qui provoque la réduction ou l'oxydation de l'espèce chimique étudiée. Le courant résultant dépend alors directement de la concentration de l'élément en question



- Microélectrolyse
- 1) E fixé , 2) i mesuré
- $i = \pm ndC_{\text{sol}}$
 - $i > 0$ si $C_{\text{sol}} = C_{\text{red}}$ (Cf. schéma)
 - $i < 0$ si $C_{\text{sol}} = C_{\text{ox}}$
- Nécessité d'une agitation, d'un électrolyte indifférent
- Méthode quantitative indicatrice
- Bien adapté à la détection en chromatographie liquide

Les méthodes fondées sur $i \neq 0$:

3) Coulométrie

Permet de déterminer la quantité de matière transformée durant une électrolyse en mesurant la quantité d'électricité (exprimée en coulombs) consommée ou produite

- Macro électrolyse:
- Plus sensible que l'ampérométrie car la totalité de l'échantillon (volume de la cellule de détection) est électrolysé
- Bien adaptée à la détection en HPLC
 - (en oxydation, idem ampérométrie)
 - Electrode de grande dimension
- Nécessite un électrolyte indifférent introduit dans la phase mobile
- Travail à potentiel imposé (idem ampérométrie)
- Très sensible
- Nombreuses applications: catécholamines, thiazines, morphiniques, etc.

Parmi les propositions suivantes, quelle(s) est (sont) celle(s) qui est (sont) exacte(s) ?

Une électrode de référence :

- A. Peut être une électrode sélective aux ions chlorure
- B. Peut être une électrode sélective aux ions fluorure
- C. Peut être une électrode au calomel
- D. Présente un potentiel variable en fonction de l'intensité du courant
- E. Peut-être une électrode normale à hydrogène

Parmi les propositions suivantes, quelle(s) est (sont) celle(s) qui est (sont) exacte(s) ?

Une électrode de référence :

- A. Peut être une électrode sélective aux ions chlorure
- B. Peut être une électrode sélective aux ions fluorure
- C. Peut être une électrode au calomel**
- D. Présente un potentiel variable en fonction de l'intensité du courant
- E. Peut-être une électrode normale à hydrogène**

Parmi les propositions suivantes, donner celle qui est exacte. La mesure de la concentration en ions H_3O^+ est une mesure :

- A. Ampérométrie
- B. Coulométrie
- C. Potentiométrie à intensité imposée
- D. Potentiométrie à intensité nulle
- E. Polarographique

Parmi les propositions suivantes, donner celle qui est exacte. La mesure de la concentration en ions H_3O^+ est une mesure :

- A. Ampérométrie
- B. Coulométrie
- C. Potentiométrie à intensité imposée
- D. Potentiométrie à intensité nulle**
- E. Polarographique

Parmi les méthodes électro-chimiques suivantes, quelle est celle qui peut être qualifiée de voltampérométrie ?

- A. Ampérométrie
- B. Polarographie
- C. Conductimétrie
- D. Potentiométrie à intensité nulle
- E. Potentiométrie à intensité imposée

Parmi les méthodes électro-chimiques suivantes, quelle est celle qui peut être qualifiée de voltampérométrie ?

- A. Ampérométrie
- B. Polarographie**
- C. Conductimétrie
- D. Potentiométrie à intensité nulle
- E. Potentiométrie à intensité imposée

Parmi les électrodes suivantes, laquelle est l'électrode de mesure utilisée en polarographie ?

- A. Electrode de verre
- B. Electrode à goutte de mercure
- C. Electrode de platine
- D. Electrode au calomel
- E. Electrode de Clark

Parmi les électrodes suivantes, laquelle est l'électrode de mesure utilisée en polarographie ?

- A. Electrode de verre
- B. Electrode à goutte de mercure**
- C. Electrode de platine
- D. Electrode au calomel
- E. Electrode de Clark