

Fiche d'analytique: Electrochimie.

Potentiel chimique:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log a_i$$

Force ionique:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad \text{Unité: mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Electrode: Σ diphasé solide (métal ou graphite) / solu^o d'électrolyte

Electrodes inattaquables: si on augmente le potentiel du platine (les e^- partent) les molécules d'eau fournissent les e^- .

Electrodes secondaires: remplaçant l'ESH car peu commode à utilisation

↳ ex: Calomel saturé: $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$
Sulfate de mercure: $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-}$
Chlorure d'argent

Mesure de pH: Une électrode de verre combinée est formée d'une électrode indicatrice, couplée à une électrode de référence dans le même ensemble.

Polarographie: forme particulière de voltampérométrie qui utilise une électrode à gouttes tombantes de mercure comme électrode de travail.

Principe: Σ à 3 électrodes immergées dans de l'électrolyte (servant à transporter le courant entre les électrodes)

On applique un potentiel croissant au système, puis on observe un début de réduction de l'analyte à la surface de la goutte de mercure
→ diffusion et augmenta^o du courant!

Ø d'agita^o → sinon convection

Différences entre polaro classique et redissolu^o anodique:

Polaro.

Redissolu^o anodiq.

Une mesure par goutte

Méthode rapide

Limite de détection: $10^{-6} - 10^{-7} \text{ M}$

Toutes les mesures sur une seule goutte

Phase de réoxyda^o

Méthode plus longue

Limite de détection: $10^{-8} - 10^{-9} \text{ M}$

Analysesurs: Mesure des $\frac{m}{z}$.

Résolu°

5 types:	• BE: déflexion par un $\vec{B}$	20 000
	• Q: champ quadrupolaire	2 000
	• IT: confinement dans un piège à ion (Ion Trap).	5 000
	• TOF: mesure du temps de vol	20 000
	• FT-ICR: résonance cyclotronique d'ions à transformée de Fourier	1 000 000

MS-MS: puissant outil de détermina° de structure.

Couplage LC-GE/MS: utiles lors d'analyses de mélanges complexes

Intérêts:

- Sépara° d'un mélange pour obtenir une identifia° de tous les constituants.
- Sensibilité la plus élevée possible.
- Être universel (détecter ttes les substances élues).
- Fournir le + d'infos structurales possibles.
- Sélectivité (identifia° d'un constituant cible)
- Permettre des analyses quantitatives.

Couplage GC/MS: Étude de composés volatiles et de petite taille.

→ Compatible avec l'EI et l'IC et unique° avec des colonnes capillaires.

→ gaz inerte: He

Facile à mettre en place car les ions arrivent déjà à l'état gazeux.

Couplage LC/MS: Étude de composés non-volatiles

→ Compatible avec les ESI et APCI.

→ la nature de la source est déterminante! (compatible avec l'analyseur).

→ éliminatio° des solvants, compatibilité avec les dérivés.

Plus compliqué à mettre en place mais très puissant!