

Biopile glucose / urée

Question simple

Potentiels standards (à 25°C) : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$ $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,72 \text{ V}$

Sur l'exemple de la pile Daniell, exposez les notions suivantes (impliquant les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$) :

- Schéma de la pile, réaction aux électrodes, nom des électrodes, polarité, bilan
- Tension à vide
- Capacité électrique

Question ouverte

Document 1 : La biopile glucose / urée – principe général

Le principe de fonctionnement de la biopile glucose/urée repose sur l'apparition d'un gradient de pH entre les deux compartiments de la pile, gradient qui va engendrer une différence de potentiel entre les deux électrodes de la biopile du fait de la présence d'un couple oxydant/réducteur dont le potentiel dépend de la valeur du pH. Dans la biopile étudiée, ce couple est la quinhydrone, mélange équimolaire solide de 1,4-benzoquinone (notée Q) et d'hydroquinone (notée QH₂).

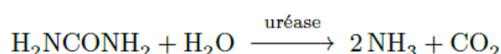


Deux

réactions permettent de générer le gradient de pH. Dans l'un des compartiments, le glucose est oxydé en acide gluconique catalysée par la glucose oxydase (GOx).

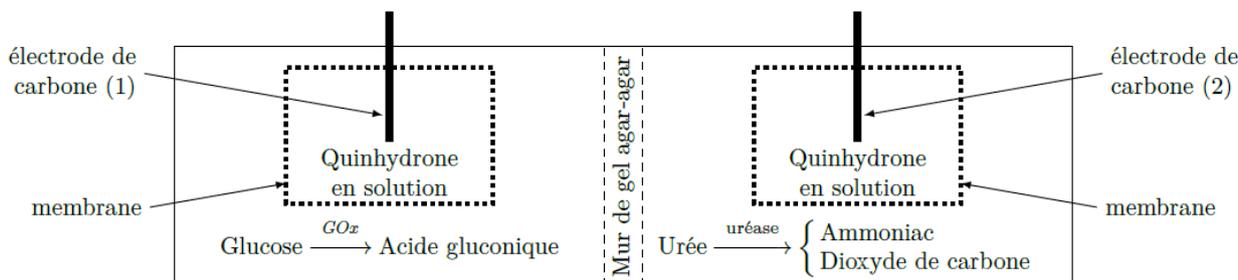


Dans l'autre compartiment, la dégradation de l'urée (H_2NCONH_2) en dioxyde de carbone et en ammoniac catalysée par l'uréase dans l'autre. L'équation de la réaction de dégradation de l'urée s'écrit :



Document 2 : La biopile glucose / urée - dispositif expérimental d'étude

On réalise une biopile glucose/urée telle que celle représentée ci-dessous avec les électrodes (1) et (2) et un mur d'agar-agar de 5 mm :

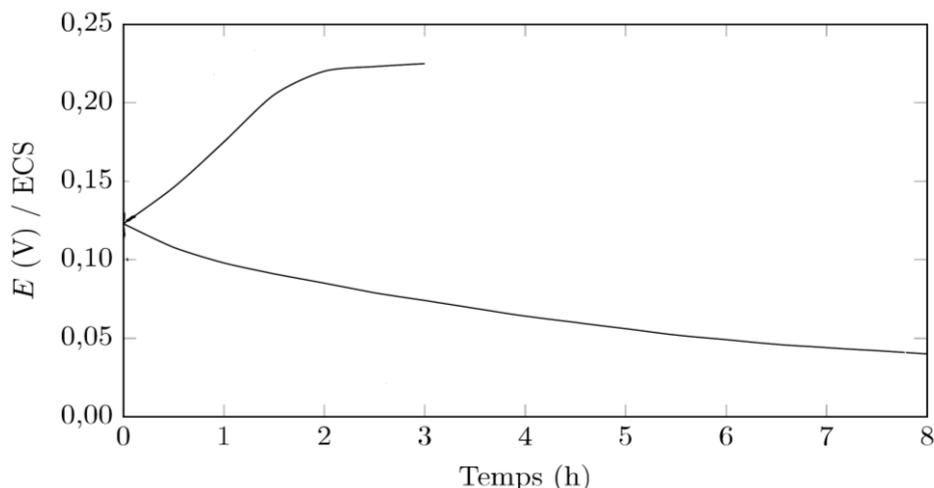


Dans chaque compartiment, est présent un mélange équimolaire de Q et QH₂ à $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Par ailleurs, l'électrode (1) trempe dans une solution aqueuse de glucose à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de 22,8 mg de GOx et l'électrode (2) trempe dans une solution aqueuse d'urée à $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de 57,3 mg d'uréase.

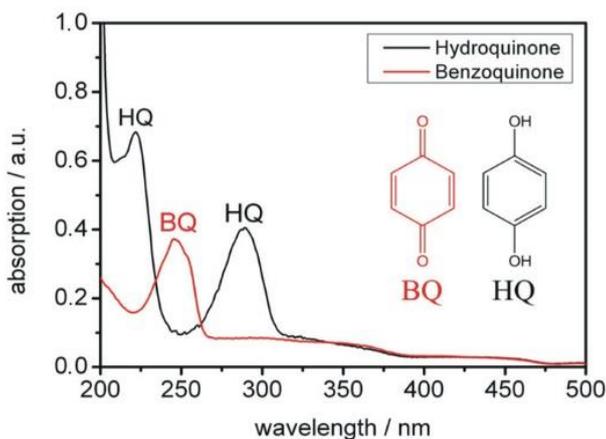
Document 3 : La biopile glucose / urée – évolution des potentiels d'électrode en fonction du pH

L'étude du fonctionnement de la biopile glucose/urée à gradient de pH commence par l'étude de son temps de charge. Pour cela, on mesure l'évolution et la stabilisation du potentiel de chacune des électrodes carbone/quinhydrone (mélange équimolaire de Q et QH₂ à 3,2 × 10⁻³ mol.L⁻¹) de la biopile par rapport à un électrode de référence (électrode de référence) dont le potentiel vaut 0,238 V à 25°C :

- électrode (1) trempant dans une solution aqueuse de glucose à 5,0 × 10⁻³ mol.L⁻¹ en présence de 22,8 mg de GOx ;
- électrode (2) trempant dans une solution aqueuse d'urée à 3,5 × 10⁻³ mol.L⁻¹ en présence de 57,3 mg d'uréase.



Document 4 : Spectres UV-visible de l'hydroquinone et de la benzoquinone



- 1) A l'aide notamment du document 3, dans chaque compartiment :
 - prédire l'évolution du pH au cours du temps de charge de la pile
 - donner la polarité de la pile
 - déterminer les pH initial et le pH au bout de 8h de charge
- 2) Expérimentalement, après un temps de charge de 12 heures, les valeurs de pH atteintes dans chaque compartiment sont de 3,9 et 7,2. Commenter et déterminer la tension à vide de la biopile.
- 3) Proposer un protocole expérimental permettant de vérifier que les concentrations en hydroquinone et benzoquinone sont constantes au cours du temps de charge de la pile.

Données :

Potentiel standard (25°C) $E^0 = E^0(Q/QH_2) = 0,70 \text{ V}$

Potentiel de l'électrode au calomel saturé (à 25°C) : $E_{ECS} = 0,238 \text{ V}$

Constantes d'acidité (25°C)

Couple	CO ₂ , H ₂ O/HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	NH ₄ ⁺ /NH ₃	Acide gluconique / gluconate
pK _a	6,4	10,3	9,2	3,9

Correction

Question 1 :

Couple : Q / QH₂ : $Q + 2 H^+ + 2 e^- = QH_2$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]C^{02}} \right)$$

Le mélange étant équimolaire en Q et QH₂ :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{C^{02}} \right) = E^0 - 0,06pH$$

Evolution du pH :

Dans le compartiment (1) de la pile, de l'acide gluconique, un acide faible (pKa du couple associé = 3,9), est formé (la concentration en QH₂, un diacide faible, restant constante). Le pH va donc diminuer au cours de la charge, et le potentiel augmenter ($E = E^0 - 0,06pH$).

Dans le compartiment (2) de la pile, de l'ammoniac et du dioxyde de carbone sont formés. La stoechiométrie de la réaction montre qu'on forme deux fois plus d'ammoniac que de dioxyde de carbone. Ces deux espèces vont alors réagir selon la réaction : $NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4^+ + HCO_3^-$ de constante $K^0 = 10^{2,8}$. La réaction est très favorable (on peut la considérer comme quantitative), il ne restera alors plus que NH₃ et NH₄⁺ en égale quantité. Donc en négligeant toute autre réaction (avec QH₂ qui est un diacide faible), le pH va tendre vers le pKa du couple NH₄⁺/NH₃ soit 9,2. Au bilan, le pH dans ce compartiment va donc monter au cours de la charge, et le potentiel diminuer ($E = E^0 - 0,06pH$).

Il est alors possible d'attribuer les courbes du document 3 à chaque compartiment.

Polarité de la pile :

compartiment (1) : pôle + (potentiel le plus élevé) compartiment (2) : pôle - (potentiel le plus faible)

Détermination du pH initial :

Initialement, on lit sur le document 3 pour chaque électrode : $E - E_{ECS} = 0,125 V \Rightarrow pH = \frac{0,125 + E_{ECS} - E^0}{-0,06} = 5,6$

Détermination du pH au bout de 8h de charge :

Dans le compartiment (1), on lit par extrapolation au bout de 8h de charge : $E - E_{ECS} = 0,04 V \Rightarrow pH_{(1)} = \frac{0,04 + E_{ECS} - E^0}{-0,06} = 3,9$

Dans le compartiment (2), on lit au bout de 8h de charge : $E - E_{ECS} = 0,23 V \Rightarrow pH_{(2)} = \frac{0,23 + E_{ECS} - E^0}{-0,06} = 7,0$

Question 2 :

Au bout de 12h de charge, on retrouve bien la valeur trouvée pour le compartiment (1), cette valeur étant atteinte au bout de 3h comme le montre le document 3. Pour le compartiment (2), la valeur comme attendue est légèrement supérieure à celle observée au bout de 8h de charge, comme le suggère l'évolution observée sur le document 3.

On attend comme tension à vide : $\Delta E = E_{(1)} - E_{(2)} = (E^0 - 0,06pH_{(1)}) - (E^0 - 0,06pH_{(2)}) = 0,06 \times (pH_{(2)} - pH_{(1)}) = 0,06 \times (7,2 - 3,9) = 0,20 V$

Question 3 :

Proposition pour vérifier que les concentrations en hydroquinone et benzoquinone sont constantes, on réalise ce qui s'apparente à un dosage par étalonnage.

On se place aux longueurs d'onde autour de 245 nm et de 275 nm où l'une des deux espèces absorbent de manière significative.

Mais les deux espèces absorbent à ces longueurs d'onde. Il faut donc auparavant, réaliser, pour chaque espèce deux courbes d'étalonnage à 245 nm et 275 nm, et ainsi déterminer leurs coefficients d'absorption molaire à ces deux longueurs d'onde.

Puis, à partir des deux mesures d'absorbance à 245 nm et 275 nm, et en utilisant la loi de Beer-Lambert pour chaque longueur d'onde : $A_{245} = \varepsilon_{Q,245} \ell [Q] + \varepsilon_{QH_2,245} \ell [QH_2]$ et $A_{275} = \varepsilon_{Q,275} \ell [Q] + \varepsilon_{QH_2,275} \ell [QH_2]$

Ces deux équations nous permettent alors d'obtenir les concentrations en Q et QH₂.