

LC 10 : Capteurs électrochimiques

Remarques du Jury : Il faut absolument attaquer la leçon sous l'angle capteur/appareil de mesure car il s'agit d'une leçon de type STL et qu'il faut l'axer sur ces aspects techniques. Se contenter de mentionner l'électrode de verre sans l'étudier est pertinent (si manque de temps).

Niveau : Terminale STL

Pré-requis : Réaction d'oxydoréduction, dosages (titrage et étalonnage)

Introduction : Cette leçon porte sur la notion de capteur électrochimique. Cela correspond à un appareil qui relie une grandeur chimique à une grandeur électrique. Ils peuvent donc nous servir d'intermédiaire pour analyser une solution donnée, en nous informant sur une grandeur physique. Cette grandeur peut être une différence de potentiel (on parle de potentiométrie), que l'on détaillera dans la première partie. Le capteur électrochimique peut aussi nous mesurer une résistance, c'est ce que nous verrons dans le cas de la conductimétrie, en seconde partie.

I - Potentiométrie

1) Principe de la potentiométrie

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre 2 électrodes plongées dans une solution.

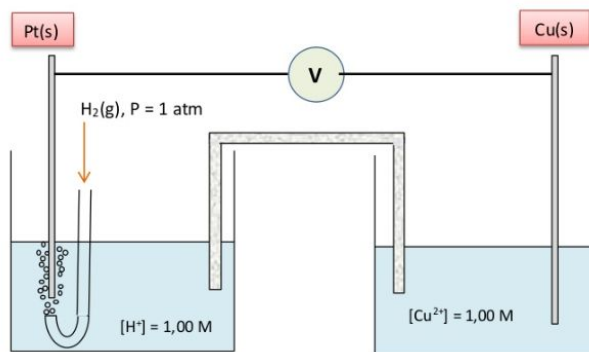
Une électrode est définie par un couple oxydant réducteur et un conducteur. On distingue deux cas :

- L'électrode est en métal (qui est donc conducteur), et ce métal correspond directement au réducteur du couple (On peut prendre l'électrode en cuivre, auquel est associé le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$).
- On a une partie métallique qui sert à conduire le courant, mais le couple d'oxydoréduction considéré est un autre (ex : Pt(s) , Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Les solutions contenant des ions sont appelées électrolytes.

Comme précisé dans la définition, à chaque électrode est associé un potentiel. On peut montrer cela en utilisant un voltmètre, qui mesure des différences de potentiel par définition.

Mesure possible : Différence de potentiel entre deux électrodes (ex : entre Fe^{2+}/Fe et ECS puis entre Cu^{2+}/Cu et ECS (attention : plutôt ESH sur le schéma)) :



(Remarque : Ici les concentrations sont telles que l'on mesure E°)

Pour le cuivre on trouve 0,34 V, pour le Fer on trouve -0,44 V.

(A noter qu'avec l'ECS, dont le potentiel est 241 mV au dessus de celui de l'ESH, on aurait dès valeurs de 0,10 V et -0,68 V).

Puisqu'on en peut mesurer que des différences de potentiel $\Delta E = E_2 - E_1$, on a besoin d'une l'électrode de référence pour définir le potentiel. Par exemple, dans notre manipulation, on peut considérer qu'on a mesuré les potentiels des électrodes Fe^{2+}/Fe et Cu^{2+}/Cu par rapport à l'ECS.

On verra dans la suite que le potentiel de certaines (la plupart) électrodes varie en fonction du milieu dans lequel on le trouve, et notamment des concentrations (heureusement d'ailleurs car si elles étaient toujours constante on ne pourrait rien déduire sur la solution...). Une électrode de référence doit avoir elle, un potentiel fixé : sinon, les mesures n'auraient pas des sens. C'est pourquoi on peut utiliser une ECS, car son potentiel est constant. Néanmoins les ECS sont de moins en moins utilisées pour des raisons de sécurité, elles tendent à être remplacée par des électrodes au chlorure d'Argent (existe aussi des ESH, dont la représentation expérimentale est l'ENH).

On a donc vu qu'en choisissant un bon jeu d'électrodes, on peut avoir mesurer un potentiel. Voyons maintenant comment ce potentiel nous apporte des informations sur la solution.

2) Loi de Nernst

Manipulation : On peut tracer E en fonction de solutions de concentration connues en Fe^{2+}/Fe^{3+} (avec platine). Pour préparer ces différentes solution, je pense qu'on peut partir d'une solution de sulfate de Fer(II), et ajouter des quantités connues de permanganate de potassium pour consommer des Fe^{2+} en Fe^{3+} .

Si on trace E en fonction du rapport $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$, on obtient rien de spécial, mais si on trace $E = f(\log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]))$ on obtient une droite. (faire 1 seul point en live)

On a une relation de Nernst pour notre système à 298 K :

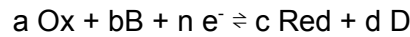
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + \frac{0.06V}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

(le 0.06 est plus pour une valeur 30°C, à 25 °C on a 0,059)

La loi de Nernst plus générale est donnée, pour une température à 298 K :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \times \log\left(\frac{[Ox]^a \times [B]^b}{[Red]^c \times [D]^d}\right)$$

Pour une équation de la forme :



Remarque : - On a toujours l'oxydant en haut, le réducteur en bas, et le nombre d'électron au numérateur devant le logarithme

- Cette formule est donnée pour 298 K, c'est le 0,059 qui varie avec T.
- On a un potentiel standard, qui est une caractéristique de chaque couple redox
- Pour une espèce solide, on prend une concentration de 1
- Les espèces B et D n'existent pas dans de nombreux cas de réaction, elle n'apparaissent donc pas dans formule.

Par exemple, pour le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$, on a $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$, le potentiel de Nernst s'écrit :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,059/2 \log([\text{Cu}^{2+}])$$

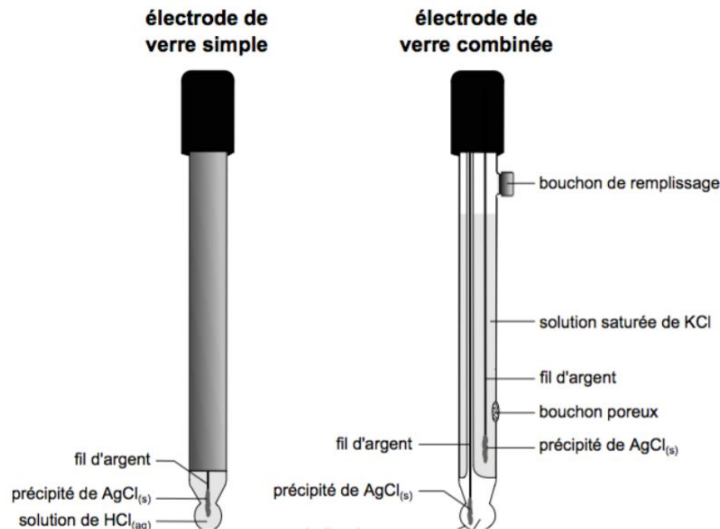
(La formule de Nernst générale, à connaître pour les questions, est :

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{\text{Ox}}^x}{a_{\text{red}}^y}$$

On est content, on a réussi à relire une grandeur physique (notre mesure de potentiel via la mesure de tension) à une grandeur chimique : on a fait un capteur !! On pourrait présenter un dosage par titrage potentiométrique : [Manip](#) ; voir [ici](#)

3) Cas de l'électrode de verre en pH-métrie.

Un pH-mètre indique le pH d'une solution en mesurant une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans cette solution : le pH mètre repose donc sur le principe de la potentiométrie ! Souvent, l'électrode de référence et l'électrode qui sert à mesurer le potentiel (électrode de verre) sont combinés.



Le pH mètre fait la conversion suivante pour nous donner le pH : $E_{mes} = a \text{ pH} + b$.
 L'étalonnage du pH-mètre avec des solutions de pH connues permet de fixer ces constantes a et b. On peut vérifier la véracité de cette égalité :

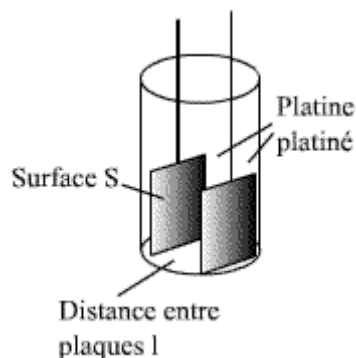
Manipulation : On met le pH-mètre en mode voltmètre (ou on prend un voltmètre directement) et on mesure la différence de potentiel soit directement avec une électrode de verre combinée soit avec une électrode de verre et une de référence (ESH) pour des solutions de tampons de pH 4,7 et 10 et on vérifie la linéarité. (faire 1 seul en live)

Pour être plus précis, lorsque l'électrode plonge dans une solution, il s'établit une différence de potentiel $E_{ext} - E_{int}$ entre la paroi externe et la paroi interne de la membrane. Cette différence de potentiel est proportionnelle avec le pH dans laquelle elle plonge: $E_{ext} - E_{int} = 0,06 (\text{pH}_{ext} - \text{pH}_{int})$.

II - Cellule conductimétrique

1) Conductivité d'une solution

On définit la conductivité d'une solution comme la capacité d'une solution à conduire l'électricité. Pour mesurer cela, on utilise une cellule conductimétrique :



La cellule conductimétrique va mesurer la conductance (c'est l'inverse mathématique de la résistance de la solution). Elle impose une tension (alternative, notamment pour éviter

l'hydrolyse), et mesure le courant qui circule dans les fils. On a $I = GU$ (analogie loi d'Ohm), donc trouvé G . En réalité, cette valeur de G dépend plaques utilisés. Elle est proportionnelle à S et inversement proportionnel à l . On va donc se ramener à une grandeur σ , la conductivité, qui ne dépend que de la solution, telle que $G = \sigma S/l = K$ où K est la constante de cellule. Certains (la plupart) conductimètre peuvent donner directement la conductivité σ , il suffit juste de les étalonner afin que la constante K soit déterminée.

La conduction de l'électricité se fait par les porteur de charges : en physique, dans les fils, on sait que ce sont les électrons. Dans les solutions, les porteurs de charges sont les ions : **Manipulation** : Qualitativement, mesurer la conductivité d'une solution aqueuse de NaCl peu concentrée, et d'une autre plus concentrée : on voit bien que la présence de plus ou moins d'ions influe beaucoup ! (on peut passer de moins d'un millisiemens à plusieurs dizaine de millisiemens).

2) Loi de Kohlrausch

On a notre grandeur physique mesurée, encore une fois il nous faut la convertir en grandeur chimique. On peut faire ça via une manip :

Manipulation : On mesure la conductivité d'une solution de NaCl en fonction de la masse de NaCl introduite. On obtient un droite ! (faire un seul point en live) On obtient normalement une belle droite d'étalonnage. Celle ci nous servira pour la dernière manip du cours !

On a proportionnalité entre la conductivité et la concentration en ion, donc on peut écrire : $\sigma = \text{Constante} \times C$. La loi qui va traduire ce phénomène est la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} [\text{Cl}^-]$$

où les lambdas sont les conductivités molaire ioniques limites, qui sont tabulés. En fait cette formule n'est valable qu'à forte dilution.

On a précisé plus tôt que ce sont les différents ions qui conduisent le courant dans la solution, on voit bien ici qu'ils n'y contribuent pas tous pareil : $\lambda_{\text{Na}^+} \approx 5,011 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{Cl}^-} \approx 7,631 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. On retrouve néanmoins bien la proportionnalité trouvée initialement car les deux concentrations sont égales !

On peut noter la ressemblance avec la loi de Beer Lambert.

On a donc associé une grandeur physique mesurée à des concentrations chimiques : on a une fois de plus un capteur.

3) Application au dosage par étalonnage.

On va se servir de ce qu'on vient de voir sur un contrôle de qualité pour un sérum physiologique. Ce dernier est une solution de NaCl, comme celle que l'on vient d'étudier. Si on mesure la conductivité de notre sérum physiologique, on pourra remonter à sa concentration massique en NaCl (si on a bien fait la courbe en massique) en utilisant la droite. (c'est la dernière **manip.**) On a fait ici un dosage par étalonnage !

Conclusion : On a étudié le fonctionnement de deux capteurs électrochimiques très communs en chimie : l'électrode de verre pour la pH-métrie et le cellule conductimétrique pour la conductimétrie. Les capteurs électrochimiques ne se limitent pas à la chimie de laboratoire : on peut citer la sonde lambda qui mesure la teneur en dioxygène des gaz d'échappement en automobile.

Remarque : Le top pour la leçon est d'étudier les incertitudes des deux dosages, mais cette année sans faire de manip c'est mort.

Remarques Maelys: je trouve que cela manque d'explication théorique sur les électrodes (comment est faite ECS ou ESH..) au moins en détaillé une selon moi + manque d'utilisation de la loi de Nernst (électrode de verre, montrer qu'elle dep du pH avec la formule par exemple..)

Bibliographie :

- Clairement le plan PH Suet
- Ressources sur internet par ci par là.

Questions :

- Conclusion sur les sondes lambda, c'est quoi?
- C'est quoi une réaction spontanée ? (+autres, j'ai mis les réponses)

C'est une réaction thermodynamiquement favorisée, $\Delta_r G^\circ$ est négatif. Ensuite pour qu'une relation réaction se réalise effectivement, il faut que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$ soit négatif. On peut faire un lien avec la thermochimie : $\Delta_r G = -nF\Delta E$ (fonctionne aussi en standard). On peut relier tout ça à la constante de réaction $K = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$.

- Ca veut dire quoi "saturé" pour une solution ? On peut faire les mesures si les électrodes ne le sont pas ?

Saturé signifie que la concentration des ions ne pourra pas être plus grande (question de solubilité), on a juste du solide si on en rajoute encore. On peut utiliser des électrodes non saturée mais il faut prendre en compte les concentrations dans les calculs et c'est relou.

- Décrivez l'électrode au calomel saturé.

http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_exp/materiel/electrodes/electrod_ecs.htm

- Entre le mercure II, I et simple, lequel est le plus toxique ? Le II, puis le I, puis le simple.
- C'est quoi l'erreur alcaline en pH métrie ?

Pour une électrode de verre, à pH élevé, la très faible activité des ions H^+ autorise les autres cations de la solution, considérés jusqu'ici comme spectateurs, à participer aux échanges à la surface de la membrane, faussant ainsi la valeur du potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de l'électrode, et donc la mesure du pH.

C'est vrai pour Na^+ , souvent présent lorsqu'on travaille avec la soude, et dont l'activité ne peut plus être négligée à partir de $\text{pH} \sim 12$. Attention également à la présence de Li^+ dont les dimensions sont plus proches de celles de H^+ et qui en fait un ion particulièrement perturbateur.

- Comment mesurer expérimentalement les conductivités molaires ioniques à dilution infinie?

On fait une extrapolation à partir de plusieurs solutions de concentrations différentes.

- Sur la potentiométrie, définir exactement ce qu'est le potentiomètre.

(électrode de mesure + électrode de référence + voltmètre + solution et pas uniquement l'appareil qui affiche la valeur.)

- Quels sont les différents types d'électrodes ?

-Électrode de première espèce : Elles sont constituées par un élément en contact avec une solution contenant un ion relatif à cet élément. (ex Cu^{2+}/Cu)

-Électrode de deuxième espèce :

Métal recouvert d'un sel ou d'un oxyde peu soluble de ce métal plongeant dans une solution contenant l'anion du sel (ou des ions hydroxyde).

Exemple : électrodes $\text{Ag}(\text{s})/\text{AgCl}(\text{s})$ appelée électrode argent-chlorure d'argent saturée.

-Électrode de troisième espèce : Métal inaltérable en présence d'un élément chimique, par exemple un cation métallique présent sous 2 états d'oxydation.

Exemple : électrode de platine en présence d'ions Fe^{3+} Fe^{2+}