

LC11 – CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES (L)

19 octobre 2015

Nicolas Chaix & Pierre Adrogue

*Je souscris en tout point au jugement que Votre
Excellence fait des chimistes et crois qu'ils ne font que
dire des mots hors de l'usage commun pour faire semblant
de savoir ce qu'ils ignorent.*

RENÉ DESCARTES

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

La pH-métrie est une potentiométrie et l'électrode de verre est un capteur électrochimique. Il en est de même pour la cellule de conductimétrie.

Bibliographie

- *Chimie générale*, **JFLM**
- *Techniques expérimentales en chimie*, **Bernard**
- *Chimie physique*, **Atkins**
- *Analyse chimique*, **Rouessac**

- Pour les expériences
- Bref rappel sur les électrodes
- Electrodes et électrodes spécifiques
- Deux chapitres conséquents sur les capteurs électrochimiques

Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction

Expériences

- ☞ Réalisation d'une pile
- ☞ Mesure de pH élevés
- ☞ Mesure de conductivité d'une solution concentrée
- ☞ Titrage des ions Cl^- du sérum physiologique

Table des matières

1	Electrodes	2
1.1	Définitions	2
1.2	Electrodes de référence	2
1.2.1	L'électrode standard à hydrogène	3
2	Spécificité d'un capteur électrochimique	3
2.1	La cellule conductimétrique	3
2.2	L'électrode à verre simple	3
2.3	D'autres électrodes spécifiques	3
3	Fiabilité d'un capteur électrochimique	4
3.1	La cellule conductimétrique	4
3.2	L'électrode de verre simple	4
4	Application : titrage des ions chlorure dans le sérum physiologique	5

Introduction

Un capteur est un instrument qui permet de convertir une grandeur que l'on souhaite mesurer, en une grandeur que l'on sait mesurer, par exemple, un thermomètre est un capteur qui transforme une température, en une élévation de niveau d'un liquide, que l'on sait mesurer. De nos jours, grâce au développement de l'informatique, il est de plus en plus utile de convertir la grandeur à mesurer en signal électronique, c'est par exemple ce que fait le thermostat de votre four ou de votre appartement. Dans le cadre de la chimie, qu'elle soit industrielle ou à l'échelle d'un laboratoire, on va vouloir utiliser des capteurs électrochimiques afin de convertir une propriété chimique à un signal électrique.

1 Electrodes

1.1 Définitions

Lorsque l'on plonge un métal (par exemple relié à un appareil de mesure électronique) dans une solution contenant des ions, on crée une électrode. On classe les électrodes en 3 types d'électrodes.

- les électrodes de 1ère catégorie : le métal de l'électrode est en contact avec un de ses ions en solution. Exemple : un fil de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre (électrode Cu^{2+}/Cu), un fil d'argent dans une solution de chlorure d'argent (électrode Ag^+/Ag)
- les électrodes de 2ème catégorie : le métal de l'électrode est recouvert d'un de ses précipités en contact avec l'autre ion du précipité. Exemple : un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent, dans une solution contenant des ions chlorure (électrode $Ag/AgCl, Cl^-$)
- les électrodes de 3ème catégorie : un conducteur inerte (métal ou graphite) plonge dans une solution contenant deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : un fil de platine dans une solution contenant les ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} (électrode $Pt/Fe^{2+}, Fe^{3+}$).

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel électrique associé à une réaction d'oxydoréduction $\nu_O Ox + ne^- \rightarrow \nu_R Red$ vérifie la relation de Nernst :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^{\nu_O}}{a_{Red}^{\nu_R}}$$

où l'on a noté $E_{Ox/Red}$ et $E_{Ox/Red}^0$ le potentiel et le potentiel standard du couple Ox/Red, n est le nombre d'électrons échangés, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et F la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

1.2 Electrodes de référence



Réalisation d'une pile Daniell

🔗 JFLM 1, p

⌚ 5 minutes

Le but de la manip est de réaliser une pile, et de montrer que la nécessité de fermer le circuit électrique impose aussi que les potentiels sont définis à une constante additive près.

- on réalise deux demi-piles, une Cu/Cu^{2+} , et une Zn/Zn^{2+} , avec deux solutions de sulfate de cuivre et zinc à la même concentration
- on ferme le circuit avec un voltmètre d'une part, et un pont salin d'autre part
- on mesure la f.é.m de la pile, qui est théoriquement de 1,1 V.

Si l'on essaie maintenant de mesurer le potentiel d'une solution en réalisant une électrode, on se rend compte que le circuit électrique n'est pas fermé, il nous faut donc obligatoirement une deuxième électrode. Lorsqu'on ferme le circuit (par exemple avec un pont salin), on mesure alors la différence de potentiel entre les deux électrodes.

Important :

On ne mesure jamais un potentiel, seulement une différence de potentiel.

Il est donc nécessaire de choisir une référence commune pour mesurer les potentiels d'électrodes (de la même manière que la mesure d'altitude en France se fait par rapport au niveau de la mer). L'électrode normale à hydrogène remplit ce rôle.

1.2.1 L'électrode standard à hydrogène

Cette électrode est une électrode composée d'un fil de platine, baignant dans une solution d'ions H^+ à concentration molaire, dans lequel on fait barboter du dihydrogène à pression standard 1 bar. Il s'agit donc d'une électrode de 3ème espèce. Cependant, on voit bien que le montage est à la fois compliqué et dangereux (le dihydrogène est un gaz explosif). L'usage a donc consacré d'autres électrodes comme électrodes de référence, de la même manière qu'il est plus aisé de mesurer des hauteurs d'immeubles depuis le sol, et non depuis le niveau de la mer. Les potentiels standards sont donc tout le temps donné par rapport à l'électrode de référence utilisée, ou se retrouvent en fonction du potentiel standard de l'électrode de référence par rapport à l'ENH.

$$E_{ref}^0(electrode) = E_{ESH}^0(electrode) - E_{ESH}^0(ref)$$

L'usage a consacré certaines électrodes comme électrodes de référence, comme l'électrode de cuivre Cu^{2+}/Cu , l'électrode $Ag/AgCl$ ou l'électrode au calomel saturé (ECS), mais ces électrodes n'ont rien de particulier.

Remarque :

Toute électrode peut-être utilisé comme électrode de référence.

↓
Nous venons de voir que grâce aux électrodes, nous allons pouvoir transformer une propriété chimique (la concentration des espèces en solution) en une grandeur que l'on sait mesurer (une différence de potentiel). Toutefois, pour qu'un capteur soit intéressant, il faut s'assurer qu'il mesure bien ce que l'on veut mesurer.

2 Spécificité d'un capteur électrochimique

2.1 La cellule conductimétrique

La cellule de conductimétrie est composée de deux électrodes de platine platiné faiblement espacées entre lesquelles on fait circuler un courant alternatif. Elle est donc peu spécifique vu que tous les ions présents en solution vont contribuer à sa réponse, proportionnellement à leur concentration. La conductivité qu'elle mesure est donnée par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 c_i$$

où σ est la conductivité de la solution, λ_i^0 la conductivité ionique molaire et c_i la concentration de l'espèce i .

2.2 L'électrode à verre simple

↪ Atkins, p. 239

Une électrode de verre consiste en une électrode de $Ag/AgCl$ baignant dans une solution (électrode de deuxième espèce). Elle est encapsulée dans un verre spécial poreux aux ions Na^+ et Li^+ , et est recouvert en surface d'une de silice hydratée. La présence d'ions H^+ dans la solution qu'on veut étudier modifie cette couche, et par le biais des ions Li^+ et Na^+ , cette modification du potentiel de la surface externe est transmise à la face interne et donc à la solution. On peut donc mesurer indirectement la concentration des ions H^+ dans la solution étudiée, l'électrode de verre est une *électrode spécifique aux ions H^+* .

Il est important de calibrer le pH-mètre (ou l'électrode de verre) afin d'être sûr qu'il mesure une différence de potentiel nul quand le pH est égal à 7.

2.3 D'autres électrodes spécifiques

Le même mécanisme est adapté à des ions différents que H^+ en rendant le verre sensible aux ions Na^+ , K^+ et NH_4^+ (en le dopant) ou en remplaçant le verre par des membranes polymères pour réalise par exemple des électrodes spécifiques aux ions iodure.

Il est aussi possible d'entourer l'électrode de verre d'un manchon contenant une solution aqueuse, séparée de la solution étudiée par une membrane perméable à un gaz donné. En diffusant à travers la membrane, le gaz va pouvoir se dissoudre dans la solution aqueuse et modifier son pH, mesurable à l'électrode de verre. On réalise ainsi une électrode spécifique à un gaz et l'*électrode de Clark* est une telle électrode, sensible au dioxygène O_2 .

↓ Nous venons donc de voir que certains des capteurs électrochimiques que nous pouvons utiliser sont bien spécifiques, mais un autre critère d'efficacité d'un capteur est sa fiabilité.

3 Fiabilité d'un capteur électrochimique

3.1 La cellule conductimétrique

Mesure de conductivité d'une solution concentrée

🔧 JFLM 1, p

⌚ 45 minutes

Le but de la manip est de montrer que lorsque la concentration d'une solution devient élevée, on observe un écart entre la concentration réelle, et la concentration mesurée par conductimétrie.

- on réalise des solutions de NaCl de concentration allant de 10^{-5} à 1 mol.L^{-1} .
- on mesure la conductivité de chaque solution, de la moins concentrée à la plus concentrée.

Toutefois, afin de vérifier l'accord entre nos mesures et la loi, on doit avoir une estimation de nos incertitudes. La concentration des solutions est connue à 1 % près, et le conductimètre est précis au dernier chiffre significatif, donc aussi 1 %. On peut donc renseigner les incertitudes sur notre graphe, et on observe alors une fenêtre de concentrations pour laquelle nos mesures peuvent bien être modélisées par une loi affine, mais il y a des déviations à la fois quand la solution est trop diluée (sensibilité aux impuretés) ou quand elle est trop concentrée (déviations à la loi de Kohlrausch).

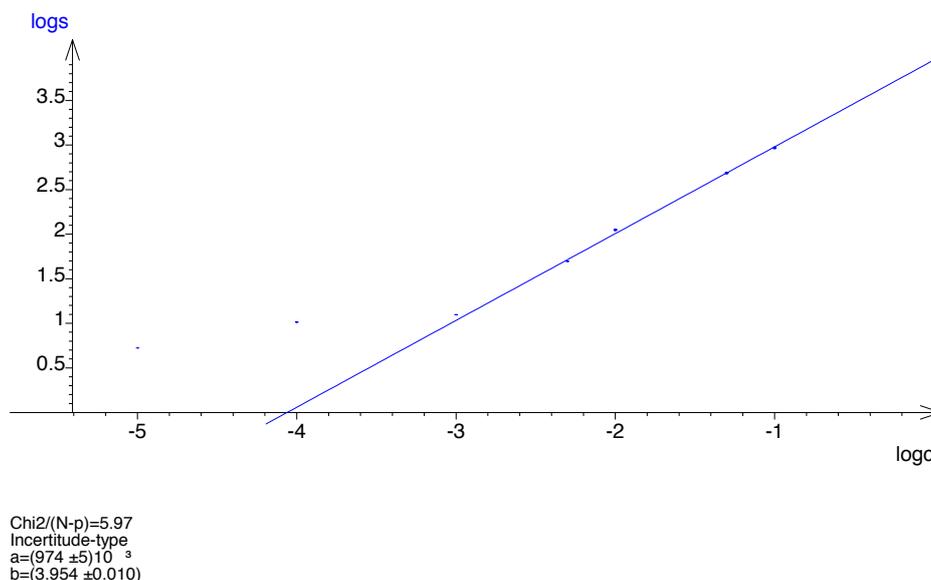


FIGURE 1 – Logarithme de la conductivité d'une solution d'eau salée en fonction du logarithme de la concentration.

3.2 L'électrode de verre simple

Mesure de forts pH à l'électrode de verre simple

⚡ JFLM 1, p.

⊖ 5 minutes

Le but de la manip est de montrer que lorsque la concentration en ions H^+ devient trop faible, l'électrode de verre simple n'est plus fiable.

- on étalonne le pH-mètre à 4 et 7 avec les solutions tampon
- on mesure le pH d'une solution de soude $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- on trouve $pH_{mes} \simeq 12 \neq 13 = pH_{théo}$

On a utilisé ici une électrode de référence appelée électrode au calomel saturé, constitué d'un fil de platine platiné, immergé dans du mercure au contact du calomel Hg_2Cl_2 , au contact d'une solution de chlorure de potassium saturée, séparé de la solution d'étude par une verre frité. C'est donc une électrode de seconde espèce.

On voit donc que l'électrode de verre simple n'est pas spécifique des ions H^+ . La raison est que l'on peut exprimer sa réponse sous la forme :

$$x = A \log a_{H_3O^+} + B \log a_{Na^+} + \dots$$

où A caractérise sa réponse à la présence d'ions H^+ , et B celle aux ions sodium. L'électrode est faite de telle sorte que $A \gg B$, et donc qu'on peut négliger la réponse aux ions sodium la plupart du temps. Toutefois, quand la concentration en ions sodium est bien supérieure à celle en ions H^+ , ce n'est plus possible. Dans notre exemple, on a $[Na^+] = 10^{12} [H_3O^+]$.

Nous avons vu tout à l'heure que l'électrode de verre était constitué de verre recouvert de silice hydratée, il est donc important de réhydrater la couche de silice après une mesure de pH élevé en la rinçant d'abord avec un acide avant de la rincer à l'eau distillée.

↓ Maintenant que nous avons caractérisé certains des capteurs électrochimiques en notre possession, utilisons les sur une expérience afin de voir quels sont leurs avantages et inconvénients respectifs.

4 Application : titrage des ions chlorure dans le sérum physiologique

Titrage des ions chlorure du sérum physiologique, suivi par potentiométrie et conductimétrie

⚡ JFLM1, p88

⊖ 40 minutes en avance

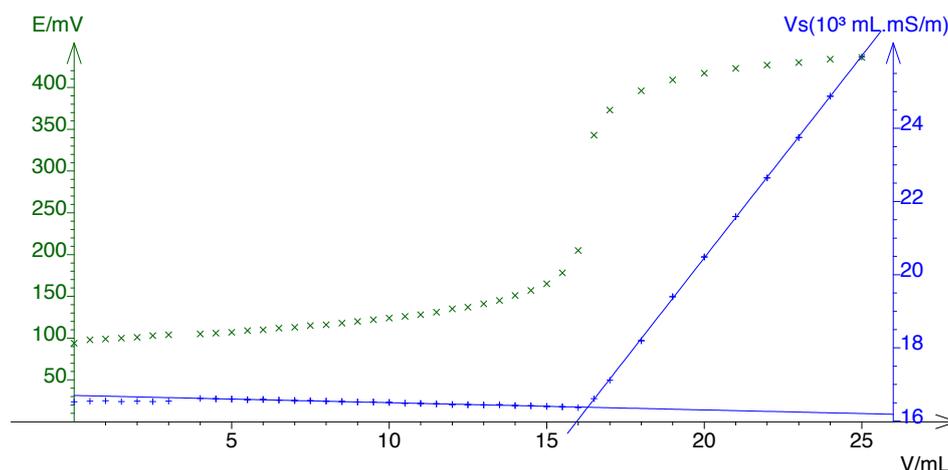
On va mesurer la concentration en Cl^- du sérum physiologique. La concentration attendue est de $0,158 \text{ mol.L}^{-1}$.

- On prélève 10 mL de sérum, qu'on dilue jusqu'à 100 mL. La dilution a pour but de permettre que toutes les électrodes baignent, et de diluer le sérum pour entrer dans le domaine de fonctionnement du conductimètre.
- on ajoute à la burette du nitrate d'argent $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- on mesure la conductivité au conductimètre
- on mesure le potentiel avec une électrode d'argent et une ECS protégée par une allonge au KNO_3 vu qu'on titre avec des ions Ag^+ .
- l'équivalence est proche de 15,8 mL

On cherche alors le volume équivalent (saut de potentiel et rupture de pente de la conductivité), et on remonte à la concentration cherchée

Cette manipulation a l'avantage pédagogique de faire sortir le précipité $AgCl$ des espèces conductrices pour la conductimétrie. Il est intéressant de montrer la création du précipité pendant le titrage (trouble de la solution). Lors de la recherche d'équivalence, il est plus élégant de tracer le produit de la conductivité par le volume total en fonction du volume versé (on a alors enlevé les effets dus à la dilution de la solution, et on est censé observer une courbe affine par morceaux).

De plus, à la fin du calcul, on montre que la concentration diluée est bien dans le domaine de fonctionnement du conductimètre.



Ecart-type sur $V_s=37.274$ mL.mS/m
 Ecart-type sur $V_s=6.2393$ mL.mS/m
 Intersection1-2 :
 $V=16.304$ mL $V_s=16.378$ 10^3 mL.mS/m

Incertitude-type
 $a=(1.104 \pm 0.007)10^3$
 $b=(-1.62 \pm 0.15)10^3$
 $a2=(-19.8 \pm 0.4)$
 $b2=(16.701 \pm 0.004)10^3$

FIGURE 2 – Potentiel et conductivité de sérum physiologique titré par du nitrate d'argent.

On peut estimer les incertitudes de notre mesure, de l'ordre de 1 % pour les concentrations, et de l'ordre de 3% pour le volume équivalent, l'incertitude type sur le résultat est alors de l'ordre de 4 %. On trouve un volume équivalent $v_{eq} = 16,2 \pm 0,2$ mL et donc une concentration de notre solution initiale $c_0 = 0,162 \pm 0,005$ mol.L⁻¹, en accord avec la concentration attendue. On a donc fait la mesure de conductimétrie à des concentrations voisines de 10^{-2} mol.L⁻¹, ce qui est bien dans le domaine de fonctionnement de la cellule de conductimétrie.

On voit enfin que chaque méthode ses avantages et inconvénients : pour une solution diluée, la conductimétrie permet de trouver le volume équivalent avec une bonne précision en peu de points. Toutefois, il est possible de faire un suivi potentiométrique à de plus fortes concentrations, le saut de potentiel étant de plus en plus marqué et facile à lire.

Conclusion

En conclusion, nous avons vu que l'étude des réactions d'oxydoréduction pouvait se faire en mettant à profit le rôle particulier des électrons, et en particulier, qu'il était aisé de relier les propriétés chimiques d'une solution à des grandeurs électriques. En fonction de l'espèce que l'on veut suivre, on aura à notre disposition plusieurs types de capteurs. Il est alors important de connaître les spécificités de chacun de ces capteurs, ainsi que leurs limites, afin de pouvoir suivre au mieux le déroulé des réactions chimiques au sein de la solution étudiée.