

# LC11: CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

7 mars 2018

Lalieu Jonathan & Boquet Thomas

## Prérequis

- pH-métrie
- Dosage par étalonnage
- Pile Daniel
- Equation de Nerst
- Oxydo-reduction
- Notion de complexe/précipité

## Expérience

- Linéarité de la réponse d'une électrode de verre avec le pH
- Réalisation d'une électrode de référence et dosage d'ion chlorure

## Bibliographie

- ♣ *L'épreuve orale du capes de chimie*, **Florence Porteu de Buchère** → Manip pour réaliser l'électrode  $AgCl/Ag^+$
- ♣ *Physique chimie*, **Atkins** → Description des électrodes notamment l'électrode de verre.
- ♣ *Site du programme de STL*<sup>1</sup>, → Pour compléter les livres de la BU qui ne contiennent pas le nouveau programme et donc le cours pour cette leçon.

## Table des matières

<b>1 Principe du capteur potentiométrique</b>	<b>2</b>
1.1 Les différents types d'électrodes . . . . .	2
1.2 Cas des électrodes de référence . . . . .	3
1.3 Application : Dosage par étalonnage . . . . .	3
<b>2 Exemple d'un capteur électro-chimique spécifique : électrode de verre</b>	<b>4</b>
2.1 Description de l'électrode . . . . .	4
2.2 Intérêt de l'étalonnage . . . . .	4
2.3 Limites du capteur . . . . .	4

## Introduction

Un capteur est un dispositif capable de traduire un phénomène chimique/physique en une grandeur physique (le plus souvent une tension ou un courant). Ici on va s'intéresser aux capteurs électrochimiques c'est à dire qu'on va se limiter aux phénomènes qui résultent d'une réaction chimique au niveau du capteur. On ne va donc pas ici évoquer le cas de la conductimétrie.

Si on prend une pile type pile Daniell on voit que l'on mesure une différence de potentiel avec le voltmètre entre les deux bécher. On va donc faire de même entre une électrode de mesure et une solution.

## 1 Principe du capteur potentiométrique

Électrode : Une électrode est un conducteur électrique (métal, semi-métal) au contact d'un conducteur ionique (solution, polymère). Dans le cadre de ce cours on va se limiter au cas d'un métal dans une solution.

### 1.1 Les différents types d'électrodes

- Électrode de première espèce : électrode constituée d'un conducteur métallique en contact avec l'un de ses ions en solution.

Un exemple est par exemple la lame de Zn ou Cu dans la pile Daniell.

- Électrode de deuxième espèce : électrode constituée d'un conducteur métallique en contact avec un sel peu soluble et d'un sel soluble d'anion commun.



#### Réalisation d'une électrode de Ag/AgCl par électrolyse et utilisation

✍ Porteu-de Buchère

⊖ 5 min

Matériel : Solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, solution de chlorure de potassium à différentes concentrations ( $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $5 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>), nitrate de potassium, électrode de platine, fil d'argent, générateur de tension continue, ECS.

Réalisation de l'électrode : Nettoyer le fil d'argent avec du papier de verre, plonger les électrodes dans l'acide chlorhydrique. Augmenter la tension entre les électrodes jusqu'à observer un dégagement gazeux à la cathode (platine). L'AgCl se forme sur le fil de platine. Laisser pendant 5 minutes puis rincer à l'eau distillée et laisser tremper pendant 10 minutes. On peut maintenant utiliser l'électrode créée.

Utilisation ; étalonnage par des ions chlorures : Placer une allonge sur l'ECS pour la protéger des ions  $Ag^+$  et la remplir de nitrate de potassium. Tracer, en utilisant les 5 solutions de chlorure de potassium, la courbe liant le potentiel de l'électrode AgCl à la concentration en ions chlorures.

- Électrode de troisième espèce : électrode constituée d'un métal inerte en contact avec une solution contenant la forme oxydante et la forme réductrice d'un même couple rédox

Un exemple de ce type d'électrode est une électrode à fil de platine

## 1.2 Cas des électrodes de référence



### Intérêt d'une électrode de référence



⊖ 2 min

L'idée de cette manip est de montrer qu'on a besoin de deux électrodes et qu'on mesure bien une différence de potentiel  
 Matériel : Un potentiomètre, une électrode de platine, l'électrode de AgCl/Ag réalisée précédemment.  
 On plonge l'électrode de platine dans un bécher contenant un mélange d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . On voit que le potentiomètre ne mesure rien puis on introduit l'électrode de référence.

=> Il faut bien deux électrodes : une électrode de travail et une électrode de référence.

Électrode de référence : Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est fixé et varie peu.

Les électrodes de référence usuelles sont :

- Électrode standard à Hydrogène : électrode constituée d'un fil de platine plongé dans une solution d'acide tel que  $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et sur lequel on fait buller du dihydrogène à une pression de 1 bar.

Si on écrit l'équation de Nerst pour le couple  $H^+/H_2$  :

$$E = E_0(H^+/H_2) + 0.06 \log([H^+]) = 0 \quad (1)$$

Cette électrode est donc l'électrode qui sert, par convention, de référence pour la détermination des  $E_0$  des autres électrodes.

- Électrode au chlorure d'argent : électrode réalisée précédemment par électrolyse.

$$E = E_0(Ag/AgCl) + 0.06 \log([Ag^+]) = E_0(Ag/Ag^+) + 0.06 \log\left(\frac{K_s}{[Cl^-]}\right) \quad (2)$$

#### Remarque

Ici on la présente comme électrode de référence mais on peut s'en servir comme électrode de travail (cf la suite)

- Électrode au calomel saturé : Fil de platine plongeant dans une solution  $Hg_2Cl_2/Hg$

## 1.3 Application : Dosage par étalonnage



### Dosage par étalonnage des ions chlorures contenu dans le sérum physiologique

⚡ Cachau-Herreillat

⊖ 5 min

Matériel : Solution de KCl de concentration  $0.1 \rightarrow 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , potentiomètre, électrode réalisée précédemment par électrolyse, électrode au calomel saturé

**Attention** : Dans le Cachau, on utilise une allonge sur l'ECS. Ce n'est nécessaire que lorsque l'on utilise une solution contenant des ions  $Ag^+$ , qui peuvent passer à travers le verre fritté.

On mesure le potentiel pour différentes concentrations connues en  $Cl^-$  puis on mesure celle du sérum (Schéma du montage + calcul d'incertitudes sur transparent)

## 2 Exemple d'un capteur électro-chimique spécifique : électrode de verre

Si l'on reprend la définition de capteur, on cherche ici à obtenir un potentiel de l'électrode qui dépend uniquement de la concentration en ion  $H^+$

### 2.1 Description de l'électrode

Présentation de l'électrode de verre (schéma sur transparent)

#### Remarque

Vous pouvez trouver une mise en équation complète du phénomène se déroulant au niveau de l'interface à l'adresse suivante : <http://www.unige.ch/sciences/chiam/analytiquejb/pot/pot3.htm>



#### Suivi par potentiométrie et pH-métrie pour différentes concentrations en ions $H^+$ .



⊖ 5 min

Matériel : Potentiomètre/pH-mètre, adaptateur pour passer rapidement de l'un à l'autre, deux électrodes de verres, électrode au calomel saturé.

On part d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  que l'on dilue (**Attention** pH de l'eau distillée 6.51). On réalise ensuite la mesure du pH et du potentiel. Pour la partie basique on part d'une solution de soude à 0.1 M.

Pour les zones de  $\text{pH} < 0$  et  $\text{pH} > 14$  partir des solutions très concentrées. (**Attention** il ne faut pas laisser longtemps l'électrode de verre dans les solutions trop basiques pour éviter de la détruire.)

### 2.2 Intérêt de l'étalonnage

Si on trace le potentiel  $E$  en fonction du pH on voit qu'on a une loi affine :

$$E = A - B\text{pH} \quad (3)$$

On a donc besoin de deux solutions de pH pour définir les constantes  $A$  et  $B \Rightarrow$  étalonnage par deux solutions tampons.

### 2.3 Limites du capteur

Si on trace le potentiel en fonction de la concentration on voit que sur la partie  $C = 10^{-1} \text{ M} \rightarrow 10^{-12} \text{ M}$  on a une évolution linéaire.

Pour des concentrations trop élevées, les protons  $H^+$  arrivent tout de même à traverser la membrane.

Pour les solutions trop basiques les autres ions a priori spectateurs commencent à avoir un impact.



#### Influence de la présence de $Na^+$ pour des solutions basiques



⊖ 2 min

Ajouter 2 g de NaCl à une solution de pH 12.

Lors de dosage pour des pH très élevés on ne peut plus négliger l'impact des ions  $Na^+$  lorsque l'on dose avec de la soude par exemple

## Conclusion

Nous avons à travers cette leçon pu observer qu'il existait deux grandeurs électrochimiques d'intérêt dans le suivi d'une réaction ou la détermination d'ions en solution : le pH et le potentiel. La mesure de ces deux grandeurs se fait au moyen d'électrodes, et il en existe de plusieurs types, en fonction des réactions qui ont lieu à leur surface. On mesure toujours une différence de potentiel : par conséquent on doit utiliser en permanence deux électrodes : une de référence qui ne doit pas réagir et une de travail. On met en évidence la proportionnalité entre la mesure du pH et celle du potentiel, ainsi que les limites de ces capteurs pour des solutions très concentrées.