
LC16 : Capteurs électrochimiques

Mickaël MATEOS et Paul GRASSEIN

Remarques du jury et commentaires

Nouvelle leçon qui ne se recoupe avec aucune ancienne leçon. Le titre proposé est directement tiré du nouveau programme de terminale STL (BO spécial numéro 8 du 13/10/2011 p104-105)

Commentaire de jury : Néant → “Dobby is free” !

Bibliographie

- La chimie expérimentale, Tome 1+2, JFLM
- Electrochimie des concepts aux applications, Miomandre (**la bible de l'électrochimie**)
- L'électrochimie, Lefrou
- Tec et Doc PCSI Chimie

Prérequis : Terminale STL

- Réaction acido-basique, mesure de pH
- Réaction de précipitation, produit de solubilité
- réaction d'oxydo-réduction, couple oxydant/réducteur

Table des matières

1	Principe du capteur potentiométrique	2
1.1	Structure d'une électrode	2
1.2	L'équation de Nernst	3
2	Les différents types d'électrodes	4
2.1	Trois espèces fondamentales	4
2.2	Cas des électrodes de référence	4
2.3	Application : titrage potentiométrique	5
3	Électrodes ioniques spécifique (ISE)	5
3.1	Le pH-mètre	5
3.1.1	Structure de la chaîne de mesure	5
3.1.2	Intérêt de l'étalonnage	6
3.1.3	Limites du capteur	6
3.2	Electrode spécifique à l'ion iodure	7
3.2.1	Analogie de fonctionnement	7
3.2.2	Construction de la courbe d'étalonnage et détermination de $[I^-]$ de l'eau de mer	7
4	Utilisation en biologie : Capteur à urée	7

Introduction

De manière générale un capteur est un dispositif capable de traduire un phénomène observable en une grandeur physique utilisable comme une tension électrique. Vous connaissez déjà un grand nombre de capteurs, du plus simple comme le thermomètre où la température est traduite par une hauteur de mercure au plus compliqué comme un capteur CCD qui traduit une intensité lumineuse en tension électrique.

Cette leçon va traiter d'une nouvelle classe de capteur, les capteurs électrochimiques. Comme tout appareil de mesure nous verrons que ces capteurs doivent répondre à un certain nombre de critères :

- sensibilité c'est-à-dire être capable de détecter des phénomènes de faible intensité,
- fiabilité dans le sens où les mesures ne doivent pas être perturbées par d'autres phénomènes parasites
- pragmatisme c'est-à-dire conception peu coûteuse et utilisation rapide et simple.

Cette leçon n'est pas un cours introductif aux réactions d'oxydoréduction. Je pars du principe que la notion de couple oxydant/réducteur est connue ainsi que les notions associées aux réactions acido-basiques et de précipitation. Je choisis de me restreindre uniquement aux capteurs potentiométriques donc je ne traiterai pas ici le cas des capteurs ampérométriques comme la cellule conductimétrique.

1 Principe du capteur potentiométrique

1.1 Structure d'une électrode

Définition : Une électrode est un conducteur électrique (métal, semi conducteur, métalloïde) au contact d'un conducteur ionique (solution, polymère chargé ...). A notre niveau, on va se limiter au cas des métaux trempant dans une solution électrolytique c'est-à-dire un sel dissous dans un solvant polaire comme l'eau.

Par abus de langage je vais souvent appeler électrode le conducteur métallique utilisé.

L'équilibre entre la surface du métal et la solution va créer un potentiel au borne du métal. Ce potentiel dépend de la nature du métal et de la solution employée.

Expérience 1 : Mise en évidence de l'existence d'un potentiel sur une électrode à travers la construction d'une pile Daniell et mesure de la différence de potentiel à ses bornes : :

- 1^{ère} demi-pile constituée d'une lame de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre II à 0.1M
- 2^{ème} demi-pile constituée d'une lame de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc à 0.1M
- Pont ionique en KNO_3 fixé sur gel d'agar agar
- Millivoltmètre et câblage pour fermer le circuit.

La connexion (grâce au pont salin) de deux électrodes différentes permet de générer une

différence de potentiel autrement dit on a construit une pile. Ce sujet sera traité dans une autre leçon.

1.2 L'équation de Nernst

Lorsque deux éléments d'un couple rédox sont présents à une interface alors il apparaît un potentiel qui s'exprime suivant la loi de Nernst (loi découverte empiriquement au début du XX^{ème} siècle par Walter Nernst, prix Nobel en 1920).

Comme en physique, le potentiel électrique est défini à une constante près. Expérimentalement on est uniquement capable de mesurer des différences de potentiels encore appelées tensions. C'est pourquoi on a besoin de définir un potentiel de référence que je développerai en 2.2. Au final la loi de Nernst donne le potentiel d'une électrode par rapport à une électrode de référence.

$$a[Ox] + ne^- = b[Red]$$

$$E_{/Réf} = E_{/Réf}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \right) \quad (1)$$

$$E_{/Réf} = E_{/Réf}^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \right)$$

- $E_{/Réf}$ potentiel de l'électrode considérée relatif à la référence choisie
- $E_{/Réf}^0$ potentiel standard du couple rédox considéré relatif à la référence choisie (grandeur thermodynamique tabulée)
- R constante des gaz parfait
- T la température

Domaine de validité de la loi de Nernst :

- Système à l'équilibre thermodynamique (donc absence de surtension cinétique et absence de courant électrique !)
- Solution diluée pour assimiler les activités aux concentrations
- Potentiels de jonction dûs au pont ionique ou au câblage négligés.

Calcul de la différence de potentiel de la pile grâce à la relation de Nernst au tableau :

$$\begin{aligned} \text{Valeur attendue : } & 1.10V \\ \text{Valeur mesurée : } & 1.01V \end{aligned}$$

Globalement ça fonctionne bien mais nous verrons dans la leçon sur les piles les limites de la loi de Nernst notamment dû au fait que le système débitant un courant n'est pas à l'équilibre.

Au final qu'est ce qu'un capteur potentiométrique ? (schéma sur transparent) Association d'une électrode dite de travail (contenant la solution à analyser) avec une électrode de référence ainsi qu'un voltmètre afin de mesurer la différence de potentiel.

Transition : Il va falloir adapter la nature de l'électrode de travail en fonction du milieu à analyser, on va donc s'intéresser aux différentes espèces d'électrode qui existent.

2 Les différents types d'électrodes

2.1 Trois espèces fondamentales

⇒ **Électrode de 1^{ère} espèce** : électrode constituée d'un conducteur métallique en contact avec l'un de ses ions en solution.

Exemple avec une lame de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc contenant les ions Zn^{2+} à $0.1M$.

Valeur mesurée par rapport ECS : $-1.06V$

Valeur attendue par rapport ECS : $-1.03V$

⇒ **Électrode de 2^{ème} espèce** : électrode constituée d'un conducteur métallique en contact avec un sel peu soluble de ce métal et d'un sel à anion commun.

Exemple de l'électrode $Ag/AgCl/K^+ + Cl^- (aq)$

Expérience 2 : Construction d'une électrode $Ag/AgCl/K^+ + Cl^- (aq)$:

- Électrolyse (5s) d'une électrode d'argent dans une solution d'acide chlorhydrique $1M$ à l'aide d'un générateur délivrant une tension de $1.8V$ avec l'électrode d'argent au pôle (+) et une électrode graphite au pôle(-)
- Apparition d'une couche solide à la surface de l'électrode d'argent
- On trempe l'électrode dans une solution de KCl saturé

Valeur mesurée par rapport à une ECS : $-0.08V$

Valeur attendue par rapport à une ECS : $-0.05V$

⇒ **Électrode de 3^{ème} espèce** : électrode constituée par un métal inerte (métal noble comme le platine) plongé dans une solution contenant la forme oxydante et la forme réductrice d'un même couple rédox.

Exemple d'une électrode de platine dans une solution contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à $0.1M$ (sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3$)

Valeur mesurée par rapport à une ECS : $0.40V$

Valeur attendue par rapport à une ECS : $0.53V$

2.2 Cas des électrodes de référence

⇒ **Électrode Standard à Hydrogène** (Lefrou p35) : électrode constituée d'un fil de platine plongé dans une solution contenant $[H^+]$ à $1M$ sur lequel on fait buller du dihydrogène à une pression d'un bar. On pose arbitrairement que le E_0 du couple H^+/H_2 est nul ce qui implique que le potentiel de l'ESH est nul. C'est ainsi qu'on a pu ensuite définir le potentiel

standard de tous les couples redox en mesurant la ddp entre l'ESH et l'électrode caractérisant le couple rédox.



⇒ **Autre électrode de référence fréquemment utilisée** : l'électrode au calomel saturé (Lefrou p36). La principale caractéristique d'une électrode de référence est que son potentiel doit rester le plus stable possible. L'avantage de cette électrode de référence basée sur une électrode de seconde espèce est que le potentiel dépend uniquement de la concentration en ion chlorure qui est toujours très élevée (solution saturée) donc relativement difficile à faire varier notablement.



2.3 Application : titrage potentiométrique

Expérience 3 : On titre un volume V_0 de 10mL d'une solution Fe^{2+} (sel de Mohr) par une solution de sulfate de cérium IV à 0.1M. On suit le titrage par potentiométrie à l'aide d'une électrode de platine et d'une ECS en guise de référence le tout relié à un potentiomètre. On forme donc une électrode de travail de 3^{ème} espèce. Le milieu réactionnel est à pH très faible afin d'éviter la formation d'hydroxyde métallique.

La réaction de titrage est la suivante : $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Fe^{3+}$.

Avant l'équivalence le potentiel est imposé par le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} puisque Ce^{4+} est absent. C'est pourquoi on observe un potentiel proche de $E_{ECS}^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$. A l'inverse après l'équivalence le potentiel est imposé le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} puisque Fe^{2+} a été totalement consommé.

Au final, le saut de potentiel observé à l'équivalence se déduit (à la louche) par la différence des E_{ECS}^0 des deux couples mises en jeu.

$$\text{Ici } V_{eq} = 9,9mL \text{ donc } [Fe^{2+}]_0 = \frac{V_{eq} \cdot [Ce^{4+}]}{V_0} = 0.099M$$

3 Électrodes ioniques spécifique (ISE)

3.1 Le pH-mètre

3.1.1 Structure de la chaîne de mesure

⇒ L'électrode de verre (schéma sur transparent)

Electrode constituée par une électrode Ag/AgCl trempant dans une solution de KCl tamponnée à pH connu le tout encapsulé dans une membrane de verre. Le bout de l'électrode est constitué d'une boule de verre fritté de faible épaisseur permettant un échange d'ion oxonium très lent entre l'extérieur et l'intérieur de la boule. Du fait de la différence de concentrations

des ions oxonium de part et d'autre de la membrane, il apparait une différence de potentiel ΔE_m au niveau de la membrane :

$$\Delta E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^{ext}}{a_{H^+}^{int}} \right) \quad (2)$$

\implies Une électrode ECS et un pH-mètre

Afin de former le capteur on a besoin en plus de l'électrode de verre, d'une électrode de référence ECS et d'un pH-mètre qui va mesurer la ddp entre les deux électrodes et la convertir directement en pH.

3.1.2 Intérêt de l'étalonnage

Vu la structure de la chaîne de mesure on se retrouve avec une relation simple entre la ddp notée U et le pH à mesurer :

$$U = A + B \log([H_3O^+]) = A - BpH \quad (3)$$

Au lieu de déterminer théoriquement les coefficients A et B , on étalonne le pH-mètre à l'aide de deux solutions tampons de pH connu. On fixe alors la droite d'étalonnage ce qui permet au pH-mètre de convertir directement U en pH. Au final on a construit un capteur sensible uniquement à l'espèce oxonium.

3.1.3 Limites du capteur

Expérience 4 : Mesure du pH d'une solution de soude à 0.1M puis renouvellement de la mesure en ajoutant une spatule chlorure de lithium :

$$\begin{aligned} \text{pH}_1 &= & 12.6 \\ \text{pH}_2 &= & 11.8 \\ \text{pH}_{\text{attendu}} &= & 13 \end{aligned}$$

La 1^{ère} mesure met en évidence la limite de sensibilité du capteur. La 2^{ème} mesure met en évidence les limites de sélectivité.

$$U = A + B \log([H_3O^+]) + C \log([Li^+]) + D \log([Na^+]) \quad (4)$$

Pour avoir une grande sélectivité, on doit avoir $B \log([H_3O^+]) \gg C \log([Li^+]) + D \log([Na^+])$

3.2 Electrode spécifique à l'ion iodure

3.2.1 Analogie de fonctionnement

Il existe un grand nombre d'ISE pour différents ions et je vais rapidement vous présenter l'utilisation de l'ISE à ion iodure. La structure interne de cette électrode est plus compliquée mais le principe de fonctionnement reste le même que celui de l'électrode de verre : l'apparition d'une différence de potentiel au niveau d'une membrane sélective aux ions iodures.

Ainsi on retrouve une loi du type $U = A + B \log([I^-])$

3.2.2 Construction de la courbe d'étalonnage et détermination de $[I^-]$ de l'eau de mer

Expérience 5 : On construit la courbe d'étalonnage en mesurant le potentiel de l'ISE iodure par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl pour différentes concentrations de solution de KI entre $2.10^{-2}M$ et $4.10^{-5}M$

On mesure ensuite le potentiel de l'électrode dans une solution d'eau de mer reconstituée (enrichie en ions iodures par moi même) et on en déduit directement la concentration en iodure.

4 Utilisation en biologie : Capteur à urée

L'utilisation d'électrode spécifique a été encouragée par les besoins du domaine médicale. Par exemple pour vérifier le bon fonctionnement de vos reins, on effectue le dosage de l'urée dans le sang, l'urée étant un déchet produit par l'organisme et éliminé par les reins.

Le principe de la mesure est d'utiliser une enzyme appelé uréase qui catalyse spécifiquement la dégradation de l'urée suivant la réaction suivante :



Les produits de cette réaction vont progressivement modifier le pH du milieu donc en suivant la réaction avec une électrode de verre, on peut remonter à la concentration des produits et donc à la concentration initiale en urée.

Ce principe d'associer une enzyme spécifique à un substrat donné avec une électrode est très répandu dans le domaine médical. Au final, on retrouve bien dans ce type de dispositif la structure générale d'un capteur qui se décompose en trois parties :

- La partie **sensible** correspondant à l'enzyme qui capte le phénomène que l'on veut étudier.
- La partie **transducteur** correspondant à l'électrode de verre qui traduit le phénomène en une tension électrique
- La partie **acquisition et traitement de données** correspondant au pH-mètre qui collecte la mesure de potentiel et la convertit en pH.

Conclusion

On a donc vu dans cette leçon la notion de potentiel d'électrode et son application en tant que capteur potentiométrique, capteur qui peut être spécifique à une espèce donnée. Une autre application de l'électrode est la conversion d'énergie chimique avec la construction de piles et d'accumulateurs.

Je n'ai présenté ici qu'une mince partie du spectre des capteurs électrochimiques. Les capteurs ampérométriques sont plus largement utilisés. La plupart de ses capteurs reposent sur le fait que le matériau auquel on applique une différence de potentiel voit sa conductivité modifiée en présence de l'espèce à détecter. Ainsi la variation d'intensité aux bornes du capteur permet de quantifier la présence de l'espèce en question.