

LC 10 : CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

17 juin 2020

MONNET Benjamin & CAETANO Frédérick

Niveau : Lycée

<p>Réaction d'oxydo-réduction. Tests d'identification. Électrode de référence : électrode standard à hydrogène (ESH). Potentiel, potentiel standard. Relation de Nernst. Quotient de réaction, constante d'équilibre. Blocage cinétique. Titrages redox directs et indirects.</p>	<ul style="list-style-type: none">- Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide ou basique.- Connaître les tests d'identification des aldéhydes (liqueur de Fehling et miroir d'argent).- Définir l'électrode standard à hydrogène comme une demi-pile de référence permettant de déterminer le potentiel d'un couple redox correspondant à une autre demi-pile.- Déterminer le potentiel d'un couple donné en utilisant la relation de Nernst, la composition du système étant donnée.- Prévoir l'influence des concentrations sur la valeur du potentiel d'un couple.- Calculer une constante d'équilibre à partir des potentiels standard.- Prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction à l'aide des potentiels des couples mis en jeu ou de la valeur du quotient de réaction.- Confronter des résultats expérimentaux aux prévisions pour repérer d'éventuels blocages cinétiques.- Interpréter l'allure d'une courbe de titrage potentiométrique.- Déterminer la valeur d'un potentiel standard à partir d'une courbe de titrage potentiométrique, la valeur du potentiel de référence étant donnée.- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage direct.- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none">- Déterminer la concentration d'une solution inconnue en mettant en œuvre un protocole de titrage direct ou indirect :<ul style="list-style-type: none">- avec changement de couleur ;- potentiométrique. <p>Capacités numériques :</p> <ul style="list-style-type: none">- Tracer une courbe de titrage potentiométrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableur.
---	--

Bibliographie

➤ *Techniques expérimentales en Chimie, J'intègre*¹

→ Détaille les différents types d'électrodes

Prérequis

- Oxydo/réduction et potentiel
- Acide/Base
- Fonction logarithme

Expériences



Table des matières

1 Electrodes et potentiel	3
1.1 Définitions de trois types d'électrodes	3
1.2 Les électrodes de référence	3
2 Electrodes spécifiques	4
2.1 Electrode de verre	5
2.2 Etude de $E=f(\text{pH})$	5
3 Annexes	5
3.1 Sonde lambda	5
3.2 Électrode de Clark	6

1. Par soucis de place toujours, je pense pas qu'il soit nécessaire de mettre les références exactes surtout pour un livre classique.

Introduction

Rappel sur l'oxydo-réduction : $Ox + ne^- = Red$

1 Electrodes et potentiel

Définition d'une électrode : capte ou donne des électrons. Elle aide à conduire le courant

1.1 Définitions de trois types d'électrodes

- Première espèce : Métal plongé dans une solution composée de ces ions ou complexe très soluble. Ex : Cu/Cu^{2+}
- Deuxième espèce : métal en contact avec solide composé d'ions du même métal. ex : ECS Hg_2Cl_2 / Hg
- Troisième espèce : métal inerte en contact avec couple M^{n+} et M^{m+} . Ex : Fe^{2+}/Fe^{3+}

Comment on a le potentiel d'une électrode? On a une formule théorique : la formule de Nernst (au programme de la terminale STL).

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Les activités ne sont pas au programme donc il faut faire une liste des valeurs des différentes activités.

On peut donner la relation de Nernst qui est au programme de terminale STL 2021.

Exemple sur le cuivre : $E_{Cu/Cu^{2+}} = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 + 0.03 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{C^0} \right)$

Pile de cuivre



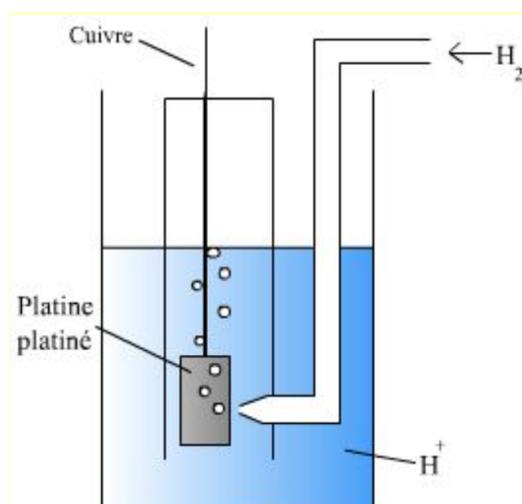
⊖ 3/4 min

Faire une pile Cu/Cu^{2+} et mesurer par rapport à une autre demi pile son potentiel. Vérifier la variation du potentiel avec la variation de température et de concentration. Changement de demi-pile qui accompagne Cu/Cu^{2+} -> changement de V

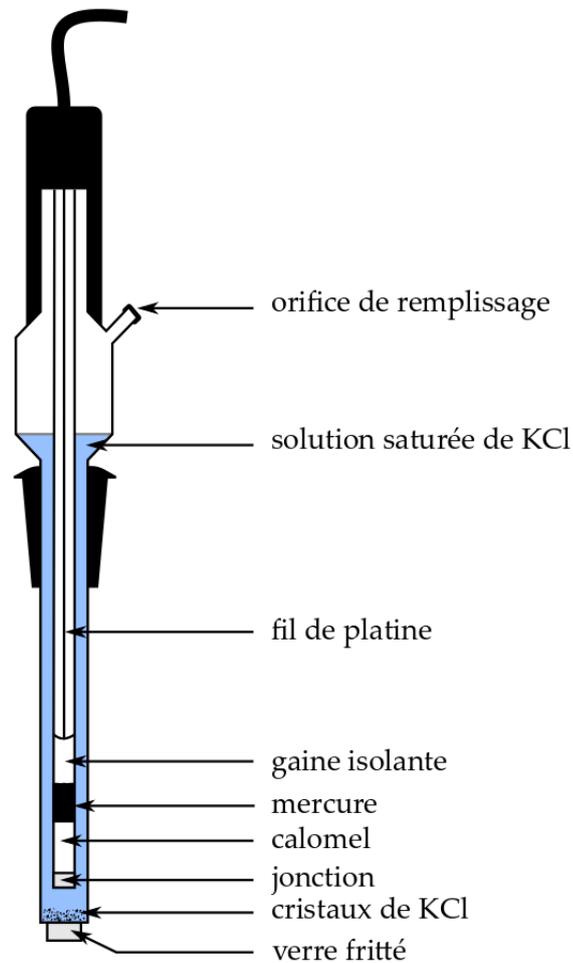
↓ On a donc besoin d'une référence

1.2 Les électrodes de référence

- ESH. Couple H^+/H_2 , électrode théorique



- Ag/Agcl dont le potentiel vaut 0.26 V
- ECS. Couple $Hg_2Cl_2 / Hg, Cl^-$ dont le potentiel vaut 0.24 V

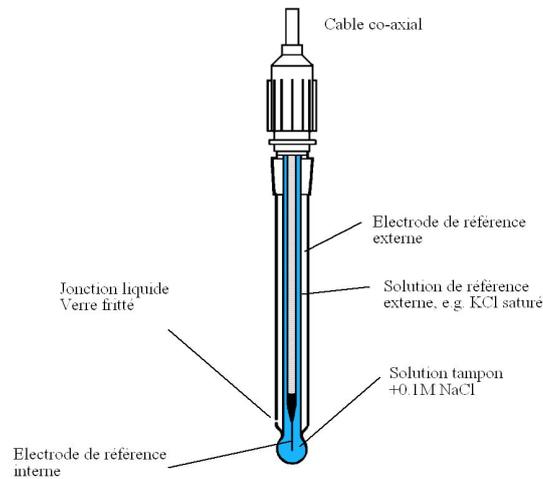


La plus utilisée est l'ECS. Il vaut vérifier en TP qu'elle est bien saturée pour que son potentiel soit fixé ! De plus, si on l'utilise dans une solution contenant des ions d'argent, il faut utiliser une garde à nitrate de potassium. Expérience avec ECS à écrire pour retrouver le E^0

2 Electrodes spécifiques

2.1 Electrode de verre

pH electrode



Description de l'électrode de verre qui contient un verre spécifique à un type d'ions : les ions H^+ . Il y a une solution de référence de HCl dans l'électrode de verre.

Le potentiel de l'électrode spécifique s'écrit $E = +\frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{étudié}}}{a_{\text{référence}}} \right)$ où a est l'activité des ions spécifiques à l'électrode.

Pour l'électrode de verre on a donc $E = 0.06 \log \left(\frac{[H^+_{\text{étudié}}]}{[H^+_{\text{référence]}}} \right)$ soit $E = a - bpH$.

2.2 Etude de $E=f(\text{pH})$

Dosage du vinaigre dans LC Dosage



Potentiel en fonction du pH



⊖ 3/4 min

Dosage de 100 mL d'HCl à 0.01 M avec de la soude à 0.1M. L'idée est de mesurer le potentiel avec le pH-mètre et calculer le pH théoriquement à l'aide du tableau d'avancement. Cela permet de décaler la mesure du pH de la mesure potentiométrique du calcul du pH. On peut ainsi tracer $E=f(\text{pH})$, en faire un fit linéaire et montrer que le coefficient directeur vaut bien -0.06 V.

Attention : cette expérience ne peut pas se faire sous Regressi.

Suggestion : Pour rendre l'expérience moins scolaire, on peut remplacer le HCl par de la Vitamine C (cf TP) ou de la Vanilline (cf bouquin en référence).

Conclusion

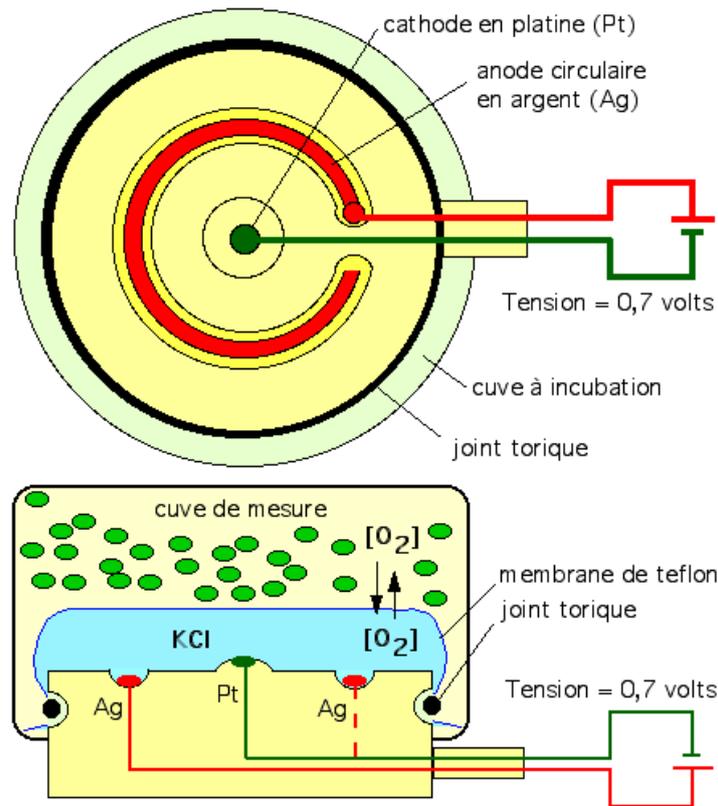
Ouverture sur les utilisations industrielles.

3 Annexes

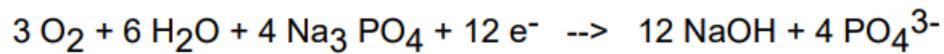
3.1 Sonde lambda

La sonde permet de réguler la quantité de carburant qui va être envoyée dans les cylindres, de manière à optimiser le mélange air/carburant pour que le moteur fonctionne au mieux. Cela va également impacter le taux des émissions de gaz nocifs, en permettant au catalyseur de fonctionner correctement.

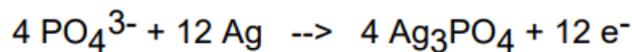
3.2 Électrode de Clark



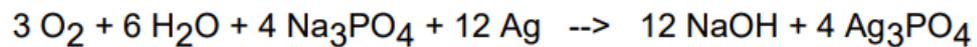
- à la cathode :



- à l'anode :



- soit globalement :



Questions

- Utilisation de capteurs électrochimiques en industrie? (C'est dans le programme) *Sonde lambda*
- Comment est-ce que vous définiriez l'électrochimie? *L'étude des échanges d'électrons dans les réactions chimiques. Mesure de potentiel et d'intensité.* Quand vous prenez le potentiel de l'électrode de cuivre, on mesure pas d'intensité. *Non ici on regardait plus la thermodynamique.*
- Une électrode c'est quoi? *Conducteur qui peut recevoir ou donner des électrons.* Du coup dans votre cas là (Cuivre et ECS dans Cu²⁺) ils vont où les électrons? *Les électrons vont du + vers le -.*
- Pour revenir sur la première partie vous parlez d'électrodes de différentes espèces, vous parlez du cuivre dans l'eau. Il est sous quelle forme en solution? *Le truc bleu que l'on voit c'est du cuivre solvaté : complexe avec 6 ligands d'eau.*

- Est-ce que vous pouvez réécrire formellement l'électrode de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$? C'est quoi le formalisme utilisé pour les piles notamment ? $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \parallel$. La double barre c'est le pont salin.
- Vous parlez d'activités mais est-ce que c'est vraiment au programme ? *Non mais les constantes d'équilibre le sont.*
- Formule de Nernst pour I_3^-/I^- ?
- Pour revenir à la première expérience, pourquoi le pont salin n'influe pas le potentiel ? *Y'a pas de courant donc pas de potentiel.*
- D'où peut venir l'erreur de 100mV entre l'électrode de Cu et l'électrode de Fe ? *La solution de fer est peut être pas équimolaire car formation de complexes*
- Pourquoi utiliser cette électrode de verre ? *Montrer une électrode de 3 ième espèce et montrer pourquoi avoir des bonnes électrodes de référence, c'est important*
- Pourquoi on veut plutôt des ECS que des électrodes Ag/AgCl ?
- Retour sur $E=f(\text{pH})$. Vous avez pas les points du milieu. Comment vous auriez pu en avoir ? *Utiliser d'autres acides.* Ca a pas l'air d'être la bonne réponse
- Il se passe quoi à très fort et très faible pH pour $E=f(\text{pH})$? *A pH trop élevé, y'a des Na^+ qui gênent. A pH trop bas, activité plus égale à concentration.*
- Petite question sur donner une formule d'incertitudes

Une électrode est-elle toujours métallique ? Trempe-t-elle toujours dans une solution ?

Autres exemples d'électrodes spécifiques ?

Rôle de l'allonge sur l'ECS ?

Peut-on connaître la composition d'un mélange gazeux avec ces capteurs ?

Les élèves du lycée utilisent-t-ils d'autres capteurs électrochimiques que ceux vus en cours de chimie ?
Oui, les sondes à oxygène ou à CO_2 des TP de SVT

Qu'est-ce qu'un capteur ampérométrique ?

Quelle est l'incertitude de mesure de concentration $[\text{H}^+]$ à partir d'une mesure de pH ?

C'est quoi une solution tampon ?

C'est quoi le pH ?

Autres électrode de référence ?

Pourquoi l'électrode de verre est spécifique aux H^+ ?

Qu'est ce que l'eau déminéralisée ? Comment on fabrique de l'eau déminéralisée ? quelle est la différence avec l'eau distillée ?

Vous pouvez réécrire la loi de Nernst ? Est ce que la température dans la pièce joue dessus ?

Quand vous avez fait l'électrolyse comment avez vous déterminé la ddp à appliquer ? Pouvez vous me dessiner la courbe $i=f(E)$?

Pourquoi c'est impossible de réaliser l'électrode ESH ?

De quoi est fait le pont salin ? Connaissez vous d'autre jonction électrochimique autre que les ponts salins dans les piles ?

Qu'est ce qui joue le rôle de pont salin dans l'électrode au calomel saturé ?

Comment on connaît exactement la surface des cellules du conductimètre ?

Qu'est ce que du platine platiné ? Comment on fait pour s'affranchir de cette surface ?

Qu'est ce que le E° ? de quoi il dépend ?

Due veut dire standard ? Est-ce qu'une grandeur standard dépend que de la température ?

Pourquoi quand on ouvre la bouteille de St Yorre il y a des bulles ? C'est quel équilibre ? Vous pouvez écrire l'équation ? Comment caractériser la pression ?

Le conductimètre fonctionne-t-il en régime continu ? Pourquoi ?

Pourquoi les ions OH^- ont une bien plus grande conductivité que les autres ions ? Pourriez-vous l'expliquer à un élève ?

Différentes espèces des électrodes ? Voir Fosset p946

Comment fonctionne les différentes électrodes de référence que vous avez citées ?

Démonstration de la relation de Nernst ?

Justifier mon choix d'exclure la conductimétrie. Pas de réaction rédox qui permet la conversion chimique vers électrique. Dans la cellule conductimétrique, on impose une tension et on mesure le courant associé pour en déduire la conductivité de la solution.

C'est quoi le nom de la pile Zn/Cu ? Elle date de quand ? Elle sert en vrai ? Est-ce qu'elle a eu des applications ? Daniell. Milieu du XIXe, 1836. Je ne pense pas à l'heure actuelle. Télégraphe.

Tu as dit que l'on "fermait la pile" : c'est-à-dire ? Il y a quoi dans un pont salin ? Pourquoi ces ions-là ? On met un pont salin pour permettre le passage du courant.

Ici, de l'agar-agar imbibé de KNO_3

Ils ont des mobilités très proches, ce qui annule presque le potentiel de jonction associé à la présence d'une interface.

Lors de la manip sur les paramètres d'influence, tu as changé le volume de solution et dit que la ddp de la pile ne variait pas "à l'échelle de précision du capteur", est-ce que tu peux revenir dessus ? Est-ce que le volume a une influence en vrai ? Ici, j'ai expliqué que j'avais parlé de l'échelle de précision car on voyait la valeur changer sur le voltmètre (au 3e chiffre après la virgule) lors de l'ajout de solution, bien que Nernst ne prédise aucune dépendance en volume de la ddp. J'ai ensuite interprété cette petite variation en disant que puisque la surface de plaque métallique en contact avec la solution changeait, il était possible que le potentiel de jonction change également. Je suis revenu sur le fait que cette variation était de toute manière bien plus faible que celle qui avait lieu lors d'un changement de concentration.

Tu as dit que l'ESH n'était pas accessible en TP, pourquoi ? Tu peux nous la décrire ? C'est une électrode purement théorique.

Solution de H^+ à 1mol/L se comportant comme infiniment diluée, dans laquelle on fait buller du H_2 à 1bar, en contact avec un fil de Pt. L'hypothèse infiniment dilué vs 1mol/L rend automatiquement impossible sa fabrication. Cependant, si on élimine le côté dilué, on fait une ENH, dont le potentiel est d'environ 6mV/ESH.

L'ECS, elle est accessible en lycée ? Pourquoi on ne prend pas une solution saturée ? Ce serait plus facile non ? Vu qu'il y a du mercure dedans, elle est de moins en moins utilisée. À la place, il utilise une électrode d'argent. Cependant, dans le reste de la leçon, l'électrode d'argent est utilisée pour moi comme un capteur d'ions chlorure, et je ne souhaite pas avoir de confusion avec l'électrode d'argent "référence", c'est pour cela que je n'en parle pas. Dans une électrode d'argent référence, on met du KCl à 3mol/L pour fixer la concentration en chlorure. Parce que le précipité d'AgCl peut donner un complexe si la concentration en Cl^- est trop grande.

C'est quoi l'hypothèse qui te permet de prendre les concentrations au lieu des activités ? Solution diluée idéale. J'ai également précisé (ce que je n'avais pas dit pendant la leçon) qu'il fallait que les concentrations soient exprimées en mol/L, car c'était comme ça qu'on "éliminait" pour des lycéens les C_0 qui rendent la formule homogène.

Dans l'électrode de verre, tu as écrit $E = E_0 - 0.059pH$, ça vient de Nernst ? Du coup, le 0.059, c'est un hasard ? Non, en fait l'électrode de verre mesure un potentiel de jonction au niveau de la membrane. À l'intérieur de l'électrode, il y a une solution tampon à $pH=7$, et la membrane va avoir une certaine accumulation d'ions H^+ à la surface de chaque côté. Le potentiel de jonction associé est relié à la concentration de la solution que l'on cherche. Je ne pense pas, mais je ne saurais pas montrer que c'est forcément ça. Puisque c'est RT/F , c'est forcément lui qui intervient tout le temps en électrochimie. Après, ça aurait pu être aussi des multiples.

Est-ce qu'un lycéen aura toujours besoin d'une ECS à côté de son électrode de verre ? C'est quoi cette référence ? Non, il aura souvent une électrode combinée qui contient la référence. Une électrode d'argent.

Pourquoi on utilise du sérum phy pour se rincer les yeux ? Question de pression osmotique : pour avoir le même potentiel chimique des ions considérés dans les cellules et dans le liquide de rinçage. Sinon, on risque d'avoir un phénomène de surpression pour pouvoir rendre ces potentiels égaux, qui pourrait faire éclater les cellules de l'œil.

J'ai parlé du fait que l'électrode d'argent avait vieilli. C'est-à-dire ? J'ai expliqué qu'elle avait sûrement réagi avec l'air de la pièce.

C'est de quelle couleur le chlorure d'argent normalement ? Et à la lumière ? (Petite phrase sur les tests caractéristiques au collège) C'est blanc normalement, mais ça noircit à la lumière. Je ne connais pas le nom de la réaction associée, mais le fait que mon électrode était une journée entière à la lumière a pu suffire (elle est assez sombre "à l'œil"). Ils m'ont donné le nom, mais j'ai oublié.

Et du côté de la température ? On a vu sur l'étalonnage qu'hier tu étais bien en-dessous de 25 °C (pente plus faible que 0.059, discuté pendant la leçon), aujourd'hui est-ce que ça peut influencer ? J'ai dit que sur 300K, la variation de 5K c'était seulement 1/60e, donc que c'était moins que l'incertitude sur la pente de mon étalonnage, et qu'on pouvait donc l'oublier.

Est-ce que tu peux vérifier sur la bouteille la composition du sérum phy ? C'est du Chlorure de Sodium. AAAH mais c'est ça la boulette, j'ai écrit chlorure de potassium sur mon transparent. Avec les bonnes masses molaires, on a finalement un résultat tout à fait acceptable !

Est-ce que tu peux revenir sur ta définition d'électrolytique ? Une solution qui peut conduire le courant électrique. D'un point de vue étymologie, c'est plutôt une solution où les charges sont séparées, mais ça revient un peu au même.

Est-ce que tu peux nous tracer la courbe typique d'étalonnage d'une solution de KCl par de l'AgNO₃ ? Tu peux supposer que NO₃ a un λ plus grand que Cl⁻. J'ai fait une pente positive avant l'équivalence, puis une pente plus grande après, en commentant les espèces qui apparaissent/disparaissent.

Est-ce que tu peux nous expliquer pourquoi H⁺ ou HO⁻ ont une mobilité si importante ? Est-ce que tu sais comment ça s'appelle ? Ils ne se déplacent pas vraiment dans le solvant car ce sont des formes ioniques de celui-ci. Ce sont plutôt des transferts de protons par équilibre chimique qui ont lieu, et du coup ça va beaucoup plus vite.

Mécanisme de Grotthuss

Du coup, c'est quoi une sonde lambda ? C'est une sonde qui fonctionne comme pour l'électrode de verre à l'aide d'une membrane semi-perméable à l'oxygène, qui mesure un potentiel de jonction entre l'air ambiant et l'air d'échappement.

Remarques

- Développez l'exemple de la sonde lambda d'une manière ou d'une autre peut être bien ! C'est la seule sonde explicitement au programme.
- Sur le contenu : c'est pas mal mais ça manque peut être un peu de définition (cf les questions posées). Bien écrire toutes les définitions (genre potentiel standard). Il manque juste un calcul d'incertitude. Ça peut être un peu plus dense quoi.
- Le choix d'utiliser l'électrode Fe(II)/Fe(III) douteux... Est-ce que c'est vraiment pertinent ? Réarranger le plan pour l'éviter peut être une bonne idée

- Influence de la température sur pot. de Nernst possible à faire quantitativement avec des bains thermostaté
- Sur le choix des exemples : très classique. Faire autre chose que le dosage de H⁺ genre vanilline, acide citrique dans pamplemousse. Ca manque d'applications concrètes
- Attention les électrons ne sont jamais en solution. Il a par contre des mouvements de charges
- Activités pas au programme mais y'a constantes d'équilibre
- rajouter peut être explicitement un cas plus complexe pour le calcul du potentiel de Nernst (qui peut être projeté)
- Pour éviter le saut de pH : utiliser des solutions tampons ça permet d'avoir des points au milieu.
- Est-ce qu'il existe des mesures potentiométriques sans référence? *Oui : mesures potentiométriques à courant imposé.*
- Intéressant de connaître l'électrode de Clark.