

# Capteurs Electrochimique:

**Biblio:** Quantitative chemical analysis (Harris)

Electrochimie, Miomandre

Dico de phys (taillet)

<http://www.fao.org/3/T0029F/T0029F.pdf>

Livre de C. Aronica

**Niveau: L3**

**Prérequis:**

Thermo électrochimie et chimique,  $\Delta$ , équilibres aux jonctions (L3)

Electrode de verre: connaissance pratique (étalonnage, utilisation d'un pHmètre) (L1)

Notions d'électrochimie: représentation conventionnelle d'une cellule électrochimique, électrode réf (agcl/ag), Electrode de travail, ESH (L1-L2)

Notions avancés : ENH, Electrode 1ere 2eme, 3eme espèces (L2)

**Objectifs:** -Comprendre pourquoi il n'est pas trivial de faire des ISE

-Comprendre le fonctionnement de l'électrode de verre

-Relier une ddp à une concentration via la formule de Nikolsky.

**Partie pris:** Limitation aux capteurs potentiométrique ; présentation complète d'un type d'électrode, tout en soulevant les enjeux derrière leurs conceptions plutôt que de présenter plein d'électrodes. Les connaissances des élèves seront réutilisées en TP et en TD pour mieux aborder la compréhension de nouvelles électrodes.

**Séquence pédagogique:**

A la fin d'un cours de L3 d'électrochimie.

TD: modélisation plus fine de l'interface avec prise en compte du cation sodium, pour cela on rajouterait dans nos interfaces une couche de verre hydrate. DM sur électrode indicatrices aux ions fluorure.

TP-cours: Mise en évidence des limites des électrodes spécifiques en rajoutant par exemples des ions Na+. On présentera l'erreur alcaline et à bas pH. Quelle précision donner aux grandeurs annoncé (pot de jonction) Utilisation d'une électrode aux ions iodure pour contrôle qualité d'un sel de table pas méthode des ajouts dosé.

**Difficultés:**

-Comprendre qu'une électrode double contient une réf et une travail. On ne mesure pas un pot absolu.

-Distinguer électrode métallique et à membrane des électrodes de références.

-Le potentiel d'une électrode à ions spécifiques (Nikolsky) n'est pas un potentiel de Nernst. Pas de processus redox à l'origine de la ddp.

### Comment résoudre les difficultés :

-On montreras que l'électrode combinée est équivalente à un montage avec deux électrodes.

-On montreras que l'une et l'autre sont en réalité les mêmes à ceci prêt que dans la réf on a fixé le potentiel en fixant la concentration souvent en saturant le milieu.

-On développeras le calcul pour que les élèves comprennent qu'aucun processus électrochimique n'entre en jeu dans la partie qui dépend de la concentration du potentiel.

### Plan :

I-Conception d'un capteur : cahier des charges

II-Electrode d'ion spécifique : l'électrode de verre

III-Potentiel aux bornes d'une l'électrode combinée : formule de Nikolsky

### Intro leçon :

Industrialisation de tout -> nourriture -> développement de capteur-> contrôle qualité

Exemple : acide citrique (E330) **SLIDE**

Capteur plus ou moins facile à faire -> vie quotidienne thermomètre

-> phénomène physique : dilatation (T) (Éventuellement : Le thermocouple effet Seebeck)

Dans le cadre de cette leçon-> capteur électrochimique -> En part électrode de verre (bien (mal) connu)

Capteurs plus ou moins facile à obtenir (fischer) :

Objectif : Dans cette leçon comment obtenir un capteur, limitations difficulté, potentiel mesuré.

### I-Conception d'un capteur : cahier des charges

Définition capteur : DISPOSITIF QUI, EN EXTRAYANT UNE PETITE PARTIE DE L'ENERGIE ASSOCIE A UNE GRANDEUR PHYSIQUE/CHIMIQUE ET EN LA CONVERTISSANT SOUS UNE AUTRE FORME, FOURNIT UN SIGNAL QUI VEHICULE UNE INFORMATION SUR LA GRANDEUR TOUT EN LA PERTURBANT LE MOINS POSSIBLE. **SLIDE**

#### **A. Caractéristiques exigés**

Grandeur d'Intérêt : concentration

-Réponse en fonction de la conc, ou d'une fonction (unique) de la conc de l'espèce souhaité (domaine d'application) -> **linéarité (à revoir)**

-Réponse invariante si n'importe qu'elle autre espèce est ajoutée ou retirée -> **Spécificité**

-Ne pas être altérée par le milieu -> **Durabilité**

-Pas de blocage cinétique -> **Rapidité**

### **B. Electrodes répondant aux exigences**

#### **SLIDE**

Un fil d'argent -> potentiel dépend de la quantité d'ion  $\text{Ag}^+$  (1<sup>ère</sup> espèce)

Fil de platine dans une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{Fe}^{3+}$  (3<sup>ème</sup> espèce)

$\text{AgCl}/\text{Ag}$  dans une solution de chlorure (2<sup>ème</sup> espèce)

**Attention :** Une réf est une réf parce qu'on a fixé la conc, souvent à saturation, mais par dépôt électrolytique d' $\text{AgCl}$  sur un fil d'argent on a une électrode indicatrice aux ions chlorure. Une électrode de verre peut devenir une réf si on fait une expérience dans un milieu à pH constant.

#### **POT CONSTANT à T,P fixé pour une réf**

-> 3 ex : électrode métallique, car un processus redox est à l'origine de la mesure de ddp.

-> pas toujours possible de trouver des couples adéquates pour certains ions,  $\text{K}^+$   $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$

Autre méthode électrode à ions spécifique.

Autre méthode implique **pas procédé REDOX**.

### **II-Electrode d'ion spécifique : l'électrode de verre**

Mais d'abord  $\text{H}^+$  couple ?  $\text{H}^+/\text{H}_2$

#### **SLIDE**

ESH -> théorique et ENH pas pratique (On rappelle au passage que l'électrode c'est la demi-pile)

Domage.

#### **A. Electrode de verre**

Définition : électrode d'ion spécifique (IUPAC)

CAPTEUR BASÉ SUR UNE **MEMBRANE OU UN FILM A RECONNAISSANCE SPECIFIQUE D'IONS**. CE TYPE DE CAPTEURS **SE DISTINGUE DE CEUX IMPLIQUANT DES PROCESUS ELECTROCHIMIQUES**, BIEN QUE REPOSANT SOUVENT SUR UNE ELECTRODE DE SECONDE ESPECE COMME **ELECTRODE DE REFERENCE**.

Membrane : limitation principale.

-> doit respecter les 3 critères, la durabilité implique notamment pas de mouvement global d'espèces d'une sol à une autre.

On reviendra là-dessus.

## SLIDE

Dessiner le montage pas combiné avec une réf

### B. Membrane de verre

Composition : par exemple : SiO<sub>2</sub> 72%, Na<sub>2</sub>O 22%, CaO 6%

## SLIDE

## SLIDE

H<sup>+</sup> ne passe pas (pas de contamination)

Na<sup>+</sup> est mobile mais très peu

100 MOhm de résistance la membrane donc ça ne passe pas bcp.

Electroneutralité. Répulsion électrostatique

### (En vrai effet capacitif)

EQUILIBRE :  $H^+(aq) + Na^+(membrane) = H^+(membrane) + HNa^+(aqueux)$   $K > 1$

Ou  $SiONa + H^+(aq) = SiOH + Na^+(aq)$

A chaque membrane cet éq mais la conc est différente de chaque côté, d'où l'origine des pot.

### III-Potentiel aux bornes d'une l'électrode combinée : formule de Nikolsky

Ag(s) ! AgCl(s) ! Cl<sup>-</sup> !! H<sup>+</sup> (inconnu) !!(verre :membrane H<sup>+</sup>)!! Cl<sup>-</sup>(aq), H<sup>+</sup> (int) ! AgCl(s) ! Ag(s)

On simplifie le modèle par une membrane qui laisse passé H<sup>+</sup> uniquement (**pas l'eau donc pas d'osomose**). Dans la vie ça existe pas ou trop cher.

Eq à une membrane qui laisse passer que H<sup>+</sup>, mais ça on a pas. -> 2 ions implique mouvement global sol contaminé

$E = cte + RT/F \ln(a_{H^+int})$

C'EST DIFFERENT DE NERNST !!!

### Conclusion :

Les électrodes à ion spécifiques dur -> membrane, couteux, principe compliqué

pH 200 euros

pH 500 euros

pH 1000euros

capteur essentiel au milieu médical  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ . Il en existe beaucoup d'autres -> ampérométrie ou la présence d'une espèce -> courant.

Questions :

Thermomètre à infrarouge : rayonnement du corps noir.

Elec de verre : coeff de sélectivité  $10^{-12}$  env en général ( $Na^+$   $Li^+$ )

Capteur ampérométrique : capteur à glucose avec de la glucose oxydase greffé et un co-oxydant régénéré par transfert d'électron, le courant est proportionnel à la présence en glucose.

La différence de mobilité des ions est responsable du pot de jonction.

Elec de verre 3mV donc une erreur sur le pH de 0.05

L'électrode de verre doit rester hydraté

L'électrode de verre est calibré avec 2 buffer et la température.

Incertitude : tampon 0.01pH et jonction 0.02-0.05 pH.

Sodium error : il se lie au site lui aussi.

Acid error : peut-être parce que à bas pH plus de site dispo