

# LC 11 – CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

22 mai 2019

Marc Lagoin (discussion) & Ramborghi Thomas

## Niveau : Lycée

## Bibliographie

✦ *Porteu-de-Buchère, L'épreuve orale du capes de chimie*

## Prérequis

- Oxydoréduction et piles
- Solubilité et solution saturées
- Dosage par étalonnage
- Acides/Bases, pH
- Fonctions logarithmes

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Utilisation d'une pile comme capteur</b>	<b>2</b>
1.1	Paramètres d'influence . . . . .	2
1.2	Électrodes et références . . . . .	2
1.3	La relation de Nernst . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Comment mesurer une concentration spécifique ?</b>	<b>3</b>
2.1	fonctionnement d'une électrode spécifique . . . . .	3
2.2	Importance de l'étalonnage . . . . .	4
2.3	Utilisation dans un dosage . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Conductimétrie et limite d'une électrode spécifique</b>	<b>4</b>
3.1	Le cas de la conductimétrie . . . . .	4
3.2	Limite des capteurs spécifiques . . . . .	5

## Introduction

Capteur  $\rightarrow$  permet de déterminer la valeur une grandeur physique et relier son évolution à celle d'une autre grandeurs (souvent électrique) que nous savons facilement traiter.

Ici nous déduisons des informations sur les espèces chimiques mise en jeu dans un problème convertie en signal électrique à l'aide d'un capteur électrochimique.

## 1 Utilisation d'une pile comme capteur

### 1.1 Paramètres d'influence

Il s'agit d'un capteur utilisé en chimie composé d'une électrode (càd barre métallique + solution dans laquelle elle baigne) fournissant un courant / une tension.

Cette def vous fais surement penser à la pile que nous avons étudié il y a peu de temps. Elle était composé de 2 électrodes reliées par un pont salin. Elle est caractérisée par une différence de potentiel qu'il est possible de mesurer à l'aide d'un voltmètre.

Pouvons-nous en retirer de l'information sur les composés des 2 béchers ?



#### Influence de différents paramètres sur la ddp d'une pile Cu/Zn



⊖ 1 min

- On mesure la différence de potentiel pour différentes concentrations en ion Zinc.
- On élève la température de l'un des 2 béchers.

Une évolution de concentration peut donc observé par l'intermédiaire de celle d'une tension.

Ici la tension va aussi dépendre de la concentration en ion cuivre. Par conséquent nous pouvons imaginer qu'une valeur de tension peut correspondre à différentes valeurs de concentration en ion Zinc ici. Comment palier à ce problème ?

### 1.2 Électrodes et références

Comme nous l'avons déjà vu, une DDP est la différence d'une grandeur appelée potentiel  $E$  entre 2 points du système. Ici les 2 points sont les 2 électrodes utilisées. Comme nous pouvons nous en douter, le potentiel dans le béchers contenant les ions zinc  $E_{zinc}$  ne dépend pas de la concentration en ion cuivre présent dans l'autre béchers. Cette dernière modifie  $E_{cuivre}$  donc  $\Delta E = E_{cuivre} - E_{zinc}$ .

Par conséquent, si nous arrivons à fixer un potentiel, nous pourrons alors supposer qu'à une valeur de DDP correspond une concentration en ion Zinc. Nous utilisons pour cela une électrode de référence.

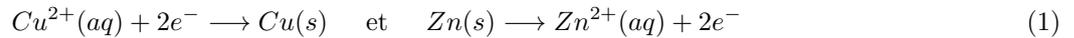
Nous définissons pour cela une électrode fictive pour laquelle le potentiel sera par définition nulle. Il s'agit de l'électrode standard à hydrogène (ESH). Elle est constituée du couple  $H^+(aq)/H^2(g)$  pris dans leur état standard de référence ( pour le gaz  $P = 1bar$  et est considéré comme un gaz parfait, pour l'ion une concentration de  $1mol\ l^{-1}$  et se comporte comme une sol infiniment diluée).

Cette électrode n'étant pas réalisable expérimentalement, nous utilisons à la place des électrodes de références. Nous pouvons citer l'électrode normal à hydrogène (qui possède une un potentiel de  $6 \times 10^{-3}V$  / ESH), l'électrode au calomel saturé de couple  $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$ (qui possède une un potentiel de  $0,24V$  / ESH à  $25^\circ C$ ) ou encore l'électrode d'argent de couple  $Ag(s)/AgCl(s)$  (qui possède une un potentiel de  $0,21V$  / ESH à  $25^\circ C$ ).

Nous savons maintenant que nous pouvons relié la concentration d'une espèce à une tension mesurée. Mais quelle est quantitativement le passage de l'un à l'autre ?

## 1.3 La relation de Nernst

La relation recherchée fut introduite par l'allemand Walther Nernst en 1889. Si nous reprenons notre exemple de la pile Daniell à laquelle nous associons les demi-équations :



Nous obtenons alors les 2 relations :

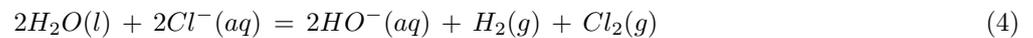
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(c_{Cu^{2+}}) \quad (2)$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(c_{Zn^{2+}}) \quad (3)$$

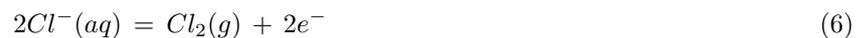
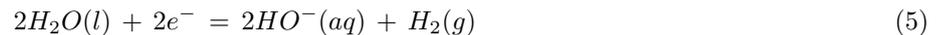
où  $R = 8,314JK^{-1}mol^{-1}$  est la constante des gaz parfaits,  $F = 96500Cmol^{-1}$  est la constante de Faraday et  $E^0$  le potentiel standard.

Ce dernier est défini pour un couple considéré et à une température donnée par une constante fournie par les tables thermodynamiques caractéristique du couple en question. Seul  $H^+/H_2$  ne dépend, par convention, pas de la température.

Cette formule n'est pas la forme la plus générale et nous devons prendre un exemple plus complexe. Nous choisirons la réaction :



associée aux demi-réaction :



Nous avons ici les équations de Nernst suivantes :

$$E_{H_2O/H_2} = E_{H_2O/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{1}{c_{OH}^2 P_{H_2}}\right) \quad (7)$$

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{Cl_2}}{c_{Cl^-}^2}\right) \quad (8)$$

Nous en profitons ici pour énoncer que le solvant est pris égale à 1, les gaz à leur pression partielle et les solutés à leur concentration sans évoquer l'activité!

Cette relation est valable lorsque espèces présentes sont présentes à l'équilibre électrochimique (pas de courant!), en concentration faible, gaz peu concentré.

Nous avons donc relié le potentiel mesuré aux électrodes aux concentrations des espèces présentes en solution. Cependant dans un cas plus compliqué ou nous ne connaissons pas bien le système et ses composés, nous n'arriverons pas à remonter à la concentration d'une espèce donnée. Pour cette raison, nous avons à disposition des électrodes spécifiques.

## 2 Comment mesurer une concentration spécifique ?

### 2.1 fonctionnement d'une électrode spécifique

Une électrode spécifique est une électrode sensible à la concentration d'un type d'ions particulier. Nous allons ici réaliser une électrode d'argent qui nous permettra d'en déduire une concentration en  $Cl^-$ .

#### Réalisation et utilisation d'une électrode Ag/AgCl

✎ Porteu-de-Buchère, p 172

⊕ En préparation

Résumé repris du poly de Clément Cabart : Dans une première étape, on va créer une électrode Ag/AgCl par électrolyse. On plonge un fil d'argent dans une solution de HCl, et on fait une électrolyse (avec une électrode de Pt ou

graphite comme contre-électrode, ou alors avec une autre électrode d'argent). On doit uniquement montrer comme résultat de la manip le fait qu'il y a un bien un joli dépôt sur notre électrode.

La demi-équation qui nous intéresse est ici :



Nous obtenons donc l'équation de Nernst :

$$E_{AgCl/Cl^-} = E_{AgCl/Cl^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1}{c_{Cl^-}} \right) \quad (10)$$

Nous remarquons alors que le potentiel du couple  $AgCl/Cl^-$  dépend uniquement de la concentration en ion  $Cl^-$ .

Nous pouvons cité comme autre exemple spécifique l'électrode de verre qui est sensible aux ions  $H^+$ .

Nous allons pouvoir à présent expliquer le fonctionnement d'une électrode de référence. Nous prendrons l'exemple d'une électrode d'argent. Elle est constituée d'un fil d'argent sur lequel est déposé un précipité d'  $AgCl_s$ . Il est plongé dans une allonge contenant une solution saturé en ion chlorure. Par conséquent la concentration de cette ion est fixé. Or nous avons vu que le potentiel ne dépendait que de cette dernière. Par conséquent il est constant et permet de servir de référence.

## 2.2 Importance de l'étalonnage

Comme tout capteur, nous devons l'étalonner notre capteur. La relation de Nernst nous lie déjà la tension à la concentration mais cette dernière repose, comme nous l'avons vu, sur de nombreuses hypothèses. L'étalonnage nous permettra donc d'être plus précis et nous diras par la même occasion si les approximations sont justifiées ici.

### Étalonnage d'une électrode Ag/AgCl



⊖ En préparation

Nous mesurons le potentiel de solutions de différentes concentrations en ion  $Cl^-$  et nous réalisons une régression linéaire.

## 2.3 Utilisation dans un dosage

Nous allons maintenant utilisé le capteur électrochimique que nous venons de réaliser afin de déterminer la concentration en  $Cl^-$  dans une bouteille de sérum physiologique.

### Concentration en $Cl^-$ dans une bouteille de sérum physiologique

✍ Porteu-de-Buchère, p 172

⊖ 1 min

Résumé repris du poly de Clément Cabart : On montre d'abord la dilution du sérum phy (par 10) pour manipuler un peu face au jury. Puis on prend le point, on fait la mesure, on remonte à la concentration en ions chlorure du sérum, et on compare la concentration massique à celle théorique (9 g par litre généralement). On conclue sur l'efficacité de notre électrode.

Nous allons finir cette leçon par la présentation d'un capteur électrochimique qui n'est pas spécifique mais qui permet quand-même de déterminer des propriétés intéressantes sur la solution. Il s'agit de la cellule conductimétrique.

## 3 Conductimétrie et limite d'une électrode spécifique

### 3.1 Le cas de la conductimétrie

Les solutions aqueuses obtenues en TP sont toujours composées d'ions. Les plus courants sont  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ , ect... Ces derniers sont caractérisés par leur conductivité ionique molaire  $\lambda_i$  relié à leur mobilité en solution  $u_i$  par :

$$\lambda_i |z_i| F u_i \quad (11)$$

Attention : la conductivité est tabulé à une température donnée et il faut en tenir compte lors de mesure absolue (ce qui est rarement le cas).

Pour les questions : Si nous regardons l'évolution de cette grandeurs pour les métaux alcalins, nous observons un comportement qui semble anormal (l'ion lithium possédant le plus petit rayon ionique, il devrait avoir la plus grande mobilité). Il faut en réalité le rayon hydrodynamique car l'ion présente une densité surfacique élevée. Les ions hydronium et les ions hydroxyde ont également des conduc molaire au premier abord anormal qui peuvent être expliqué par le mécanisme de Grotthuss.

Expérimentalement nous mesurons la conductance  $G$  à l'aide d'une cellule de conductimétrie. Cette dernière est constituée de 2 plaques de platine platiné de surface  $S$  séparé d'une distance  $l$ . La grandeur est reliée à la conductivité  $\sigma$  par le relation :

$$G = \frac{S}{l} \sigma \quad (12)$$

Nous avons donc d'une part une grandeur physique  $\sigma$  et d'autre part une propriété des ions  $\lambda_i$ . Comment sont-elles reliées ? On s'attend à ce que plus il y est d'ion, plus la conductivité soit grande. La concentration en ion  $c_i$  doit donc intervenir dans la relation. Pour une solution diluée, nous nous attendons à une relation linéaire, d'où :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (13)$$

Il s'agit de la loi de Kohlrausch. Nous pouvons remarquer la similitude de cette loi avec celle de Beer Lambert :  $A = \epsilon l c$ .

Pour les questions : Un éloignement des valeurs de la conductivité ionique molaire par rapport aux grandeurs théorique peut être dû à la création de paires d'ions qui ne sont pas pris en compte par conductimétrie lorsque la charge est élevée.

## 3.2 Limite des capteurs spécifiques

Un capteur spécifique peut-il réellement exister ? On se doute qu'il s'agisse ici d'un modèle idéale qui peut être mis à défaut en se plaçant dans des conditions particulières. C'est notamment le cas lors de l'utilisation d'une électrode de verre dans une solution fortement concentrée en ion  $Na^+$ .



### Mise en défaut de l'électrode spécifique grâce à de la soude

🔗 Repris du poly de Clément

⊖ 30 s

On plonge un pH-mètre correctement étalonné dans une solution de soude à 0,1 mol par litre, et on trouve pH de 12 au lieu de 13 !

## Annexe

### Programme STL :

Électrode. Potentiel d'électrode : électrode standard à hydrogène, électrode de référence, relation de Nernst, potentiel standard. Le potentiel d'électrode, un outil de prévision : - polarité et tension à vide (fem) des piles, - sens spontané d'évolution d'un système, siège d'une réaction d'oxydo-réduction.

Classement des oxydants et des réducteurs : échelles de potentiels, échelles de potentiels standards, relation entre différence des potentiels standards et caractère plus ou moins favorisé d'une transformation. Électrode spécifique, dosages par capteurs électrochimiques. Analyse en temps réel pour prévenir toutes pollutions et limiter les risques.

### Démonstration de la relation de NERNST :

Réaction :



$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (15)$$

Or,  $\mu_i(T) = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$  donc :

$$\Delta_r G = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{-nFE^0} + \underbrace{\sum_i RT \ln(a_i^{\nu_i})}_{(*)} \quad (16)$$

Où :

$$(*) = RT \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (17)$$

On pose alors :  $\Delta_r G = -nFE$  :

$$-nFE = -nFE^0 - RT \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (18)$$

On a en effet  $\nu_i < 0$  pour les oxydants et  $\nu_i > 0$  pour les réducteurs. Donc :

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \left( \frac{\prod_{Red} a_i^{\nu_i}}{\prod_{Ox} a_i^{\nu_i}} \right) \quad (19)$$

Donc on a la relation de Nernst :

$$nFE = nFE^0 + RT \ln \left( \frac{\prod_{Ox} a_i^{\nu_i}}{\prod_{Red} a_i^{\nu_i}} \right) \quad (20)$$