

LC10 – Capteurs électrochimiques

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau STL

Commentaires du jury

- La pH-métrie est une potentiométrie et l'électrode de verre est un capteur électrochimique. Il en est de même pour la cellule de conductimétrie.

Programme officiel (Terminale SPCL)

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.

- Identifier, dans une pile, une électrode comme un système constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et éventuellement d'un conducteur. - Relier le potentiel d'électrode à la tension à vide de la pile constituée par l'électrode et l'électrode standard à hydrogène (ESH). - Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer un potentiel d'électrode à l'aide d'électrodes de référence. - Déterminer expérimentalement les paramètres d'influence sur un potentiel d'électrode. - Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer ou vérifier la relation entre le potentiel d'électrode et les concentrations des constituants du couple.

- Écrire la relation de Nernst pour un couple donné. - Utiliser la relation de Nernst pour déterminer un potentiel d'électrode. - Prévoir, à l'aide des potentiels d'électrode, la polarité d'une pile, sa tension à vide (fem) et son évolution lors de son fonctionnement et valider expérimentalement ces prévisions. - Prévoir le sens spontané d'évolution lors d'une transformation rédox à l'aide des potentiels d'électrode des couples mis en jeu et confronter expérimentalement le modèle. - Interpréter l'absence de l'évolution prévue pour un système en termes de blocage cinétique. - Comparer les pouvoirs oxydants (les pouvoirs réducteurs) d'espèces chimiques à l'aide d'une échelle de potentiels d'électrode. - Prévoir le caractère favorisé d'une transformation à l'aide d'une échelle de potentiels standards. - Identifier une électrode à un « capteur électrochimique » spécifique d'une espèce chimique. - Relier le potentiel d'une électrode spécifique d'une espèce chimique à sa concentration. - Concevoir et mettre en œuvre un protocole de dosage par étalonnage d'une espèce chimique à l'aide d'un capteur électrochimique. - Extraire des informations pour illustrer des applications historiques, actuelles et en développement des capteurs électrochimiques, notamment dans le cadre de mesures environnementales : mesures de traces d'éléments, dosage de gaz (polluants, sonde lambda), analyse en temps réel et transmission des données pour contrôle et régulation.

Bibliographie

- ⚡ *Tout-en-un Chimie PCSI*, Fosset → Théorie sur les électrodes
- ⚡ **JFLM1** → Manip pile Daniell
- ⚡ **Porteu-de Buchère** → Réalisation et utilisation de la pile AgCl/Ag, dosage conductimétrique du sérum physiologique
- ⚡ *Techniques expérimentales de Chimie* → Electrode de verre, p63
- ⚡ *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Asch → Tout ce que tu as rêvé de savoir sur les capteurs et en particulier les capteurs électrochimiques (chp18)
- ⚡ <http://sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org/course/view.php?id=7§ion=18>
- ⚡ *Cours de Martin Vérot*, http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_electrochimie.pdf → électrodes et schémas
- ⚡ **Vesinet** → Dosage conductimétrique par étalonnage du sérum physiologique

Prérequis

- Réactions rédox, formule de Nernst
- Piles et accumulateurs, électrolyse
- Titrages acido-basiques (pourquoi?)

Expériences

- 🔥 Electrode AgCl/Ag, dosage du serum phy
- 🔥 Pile Daniell

Table des matières

1	Utilisation d'une pile comme capteur électrochimique	4
1.1	Paramètres d'influence	4
1.2	Électrode et électrodes de référence	5
1.3	Relation de Nernst	6
2	Une électrode spécifique : l'électrode AgCl/Ag pour les ions chlorure	7
2.1	Fabrication de l'électrode	7
2.2	Étalonnage	8
2.3	Utilisation pour un dosage	8
3	Un capteur est-il toujours spécifique ?	9
3.1	Fiabilité des capteurs potentiométriques : exemple de l'électrode de verre	9
3.2	Un capteur non spécifique : la conductimétrie	11
4	Questions	13
5	Commentaires	19

Préparation

Préparation :

Plan :

Manip :

Passage :

Questions : électrodes 1^{ere}, 2^e, 3^e espèce, tout sur l'ECS, conductimètre : fréquence, tension (10 et 200 mV, pour ne pas faire d'électrolyse, 100 Hz au kHz selon la gamme, cf fiche techniques), démonstration de la relation de Nernst (cf. fiche électrochimie), coefficient d'activité, courbes $i(e)$ pour l'électrolyse, électrochimie générale, potentiel mixte, capteur ampérométrique, pile alcaline, leclanché,

Prérequis

Placement

TSTL

Introduction

Capteur L'idée d'un capteur, dans le monde physique ou chimique, est de convertir une quantité que l'on souhaite mesurer en une autre que l'on sait mesurer. C'est ainsi qu'un thermomètre à mercure va transformer une température en une hauteur de liquide ou, pour les plus récents, en un signal électrique puis un affichage numérique. Aujourd'hui, où le numérique occupe une place essentielle, obtenir une valeur électrique est particulièrement intéressant car elle peut être fournie à un ordinateur, qui peut ensuite l'utiliser (penser à un thermostat de four par exemple). Les capteurs sont très importants : pour l'analyse quantitative, les mesures environnementales, pour le pilotage d'un avion, la protection du citoyen et du consommateur etc.

Bonus : eau déminéralisée/déionisée, eau distillée La principale différence entre l'eau déminéralisée et l'eau distillée est que l'eau distillée a généralement moins de contaminants organiques, la déminéralisation ne retire pas les molécules non chargées comme les virus, composants organiques ou les bactéries. Ainsi, l'eau déminéralisée est une eau qui ne contient en principe aucun ion (tels Ca^{2+} et HCO_3^-); par contre, il peut rester des matières non chargées (matières organiques, bactéries, etc.). On l'appelle aussi eau déionisée. On la retrouve dans les batteries au plomb, pour éviter les impuretés ionisées qui pourraient influencer son comportement électrique, ou dans les chaudières haute pression pour éviter les incrustations des tubes de chauffe. L'eau distillée est une eau qui a subi une distillation, donc est théoriquement exempte de certains sels minéraux et organismes que l'on pourrait retrouver dans l'eau « naturelle ». Elle contient idéalement des molécules H_2O , des gaz dissous comme O_2 et CO_2 . Elle est qualifiée d'eau purifiée.

Définition : capteur électrochimique Un capteur électrochimique convertit une grandeur chimique comme la concentration (le pH, l'activité) en une grandeur électrique signal électrique. **Schéma bloc d'un capteur : grandeur d'intérêt en entrée (concentration, pH, pression partielle), grandeur électrique en sortie, relation qui permet un étalonnage, sensibilité.** La définition donnée comprend donc la conductimétrie. *Choix alternatif : le terme "électrochimique" fait référence aux réactions chimiques. Or il n'y a pas de réaction chimique mise en jeu dans une cellule conductimétrique : la conductimétrie est exclue.*

Problématique Comment sont construits les capteurs électrochimiques? Quel est leur principe de fonctionnement? Que permettent-ils de mesurer?

1 Utilisation d'une pile comme capteur électrochimique

1.1 Paramètres d'influence

La pile comme capteur électrochimique Lors d'une leçon précédente, on a vu comment transformer de l'énergie chimique en énergie électrique, à travers la fabrication d'une pile : la pile de Daniell. une pile est constituée de deux électrodes, c'est-à-dire l'association d'un conducteur et d'un couple oxydant/réducteur. Ici, le couple fait directement intervenir le métal lui-même (ici Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn). La question est donc de savoir de quels paramètres dépend la fém obtenue, pour savoir si une pile peut servir de capteur électrochimique.

Pile Daniell On s'appuie sur un schéma sur transparent 📄 Sur le schéma, on indique le sens courant si elle débite mais s'il n'y a qu'un voltmètre, ce qui est le cas sur le schéma et dans l'expérience, la pile fonctionne à vide, le courant est très faible et les concentrations ne varient presque pas On rappelle la constitution de la pile Daniell. Une demi-pile est constituée de deux réactifs chimiques formant un couple rédox. Le pont salin contient un gel préparé à partir d'une solution de nitrate de potassium à 5% en masse et d'agar-agar à 1%. Son rôle est de conduire le courant, fermer le circuit, assurer l'électroneutralité des deux demi-piles, tout en empêchant le mélange. *On peut aussi utiliser un papier-filtre, trempé avec une solution contenant un électrolyte inerte. D'autres exemples de jonction électrolytique inclue les frittés. On utilise KNO_3 car les ions ont une mobilité semblable, ce qui réduit le potentiel de jonction.* Les deux demi-équations sont $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$, $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ et l'équation bilan est : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$.

La notation de la pile est $-\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})//\text{Cu}^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{Cu(s)}+$.

Pile Daniell

🔗 JFLM 1 p190

Préparation Video : <https://youtu.be/nztw2ZAJcEM?t=191> On monte la pile, on peut commenter le rôle du pont salin à ce moment là. On mesure $\Delta E = E_{\text{cuivre}} - E_{\text{zinc}}$

Paramètres d'influence On montre deux effets : quand on change la concentration en ions d'un des béchers, la ddp change. Vidéo : <https://youtu.be/nztw2ZAJcEM?t=340> on dilue le bécher contenant les ions cuivre (II), la ddp diminue. Vidéo : <https://youtu.be/nztw2ZAJcEM?t=533> on augmente la concentration en Zn^{2+} (en ajoutant du sulfate de zinc ?) et la ddp diminue. Quand on change la température, elle change également (mais beaucoup moins vite ! *Si l'effet est négligeable, on peut se contenter de le mentionner.*) **On note clairement les observations au tableau.**

1.2 Électrode et électrodes de référence

Nécessité d'une électrode de référence 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. Dans l'expérience précédente, on a mesuré une variation de $\Delta E = E_{cuivre} - E_{zinc}$. Dans un capteur, comment savoir qui de E_{cuivre} ou E_{zinc} varie ? Il est impossible de mesurer le potentiel d'électrode seul, car il est nécessaire de fermer le circuit électrique pour faire une mesure, et donc de former une pile. *On peut ne pas utiliser d'électrode de référence (mais toujours une deuxième électrode), lorsqu'on fait un suivi potentiométrique à courant imposé : les potentiels des deux électrodes varient.*

Électrode de mesure, électrode de référence Comment faire pour limiter le nombre de paramètres qui interviennent dans la mesure ? Pour cela, on va utiliser des électrodes aux rôles bien divers. Une des électrodes va faire la mesure qui nous intéresse, et est donc appelée électrode de mesure. L'autre va uniquement nous servir à comparer cette mesure avec d'autres, et va nous servir de référence. On parle alors d'électrode de référence. La principale caractéristique d'une électrode de référence est que son potentiel doit rester le plus stable possible. *Les différentes espèces des électrodes ne sont pas au programme. Mais il faut les connaître pour les questions.*

L'Électrode Standard à Hydrogène (ESH) Projeter les schéma de M. Vérot, écrire les potentiels à côté de chaque électrode. Pour l'ESH, on la dessine. L'Électrode Standard à Hydrogène (ESH), de potentiel fixé par convention à 0V, quelque soit la température. Il s'agit d'une électrode fictive, dont le potentiel est défini par le couple $H^+(aq)/H_2(g)$ avec chaque espèce dans son état standard de référence : gaz à 1 bar avec comportement de gaz parfait et solution à 1 mol/L se comportant comme infiniment diluée. Par convention, son potentiel est pris égal à 0 V pour toute température. Mais cette électrode est uniquement théorique : en effet, une solution à 1 mol/L n'est pas infiniment diluée et le modèle du gaz parfait est un modèle idéal. *C'est une électrode fictive où on considère que les activités $a(H^+) = 1$ et $a(H_2) = 1$ alors que dans ces conditions, les coefficients d'activité sont différents de 1. On obtient son comportement théorique par extrapolation.*

↓ *Mais cette électrode est uniquement théorique, en pratique on va en utiliser d'autres. On va maintenant en donner quelques exemples. Ces électrodes ont un potentiel fixé à température fixée, généralement référencé à 25°C*

L'Électrode Normale à Hydrogène (ENH) L'Électrode Normale à Hydrogène (ENH), de potentiel 6×10^{-3} V/ESH à 25°C, est la réalisation expérimentale de l'ESH. Elle n'a pas son comportement idéal. Le montage est à la fois compliqué et dangereux : le dihydrogène est un gaz explosif. On préfère ainsi utiliser d'autres électrodes de référence. [schema](#).

L'Électrode au Calomel Saturé (ECS) L'Électrode au Calomel Saturé (ECS), que l'on a déjà rencontré en TP, [Commenter un schéma et en montrer une en direct](#). Les couples mis en jeu sont $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$. On trouve dedans une électrode de platine, du mercure liquide, le calomel $Hg_2Cl_2(s)$, la solution de K^+Cl^- saturée, le verre fritté qui limite fortement les échanges par convection. La notation de la demi-pile est $Hg|Hg_2Cl_2|KCl(sat.)$. E_{ECS} ne dépend que de $[Cl^-]$ qui est égal à la solubilité du chlorure de potassium $KCl(s)$ dans le milieu et $E_{ECS} = 0.246$ V vs ESH. à 25°. 🚫 *On rappelle qu'il faut garder en tête qu'une valeur de potentiel $E = 0.246$ V est relative à l'électrode de référence ESH. On devait toujours écrire $E = 0.246$ V vs. ESH, mais ce sera implicite dans la leçon.* Le mercure est toxique. Pour cette électrode, il faut s'assurer que la solution de chlorure de potassium soit bien saturée avant de l'utiliser. Sinon, on ajoute des cristaux de KCl par l'orifice sur le côté. [On va l'expliquer plus tard avec la relation de Nernst](#) Il ne faut pas la faire tremper directement dans une solution contenant des ions chlorure, qui peuvent alors diffuser dans l'ECS et changer son potentiel. *Pour remédier à cela, utiliser une extension avec du nitrate de potassium $K^+NO_3^-$ ou tremper l'ECS dans un autre bécher et utiliser un pont salin entre les 2 béchers pour fermer le circuit.*

L'électrode d'Argent/Chlorure d'argent L'électrode d'argent/Chlorure d'argent $AgCl/Ag$ est une électrode d'argent au contact de son sel peu soluble $AgCl(s)$, avec une concentration d'ions chlorure fixée. Pour $[Cl^-] = 3$ mol/L, on aura un potentiel de 0.21 V/ESH à 25°C. *On ne sature pas jusque précipitation car il faut éviter d'avoir une*

concentration en ions chlorure trop importante, car des complexes solubles peuvent se former à pCl trop bas. Commenter un schéma.

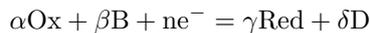
Bonus : L'Électrode au Sulfate Mercureux L'Électrode au Sulfate Mercureux a un potentiel de 0.66V/ESH à 25 °C . C'est comme l'ECS, mais avec du SO_4^{2-} à la place du Cl^- .

On va donc toujours utiliser une électrode en couple avec une de ces électrodes de références. Cependant, on ne voit pas encore apparaître le lien entre les paramètres expérimentaux et la différence de potentiel mesurée. Pour cela, on doit à Nernst la forme de l'équation régissant la différence de potentiel.

1.3 Relation de Nernst

Notion de potentiel À chaque électrode est associée un potentiel d'électrode, noté E , qui est fixé. Cependant, il est impossible de mesurer le potentiel d'électrode seul, car il est nécessaire de fermer le circuit électrique pour faire une mesure, et donc de former une pile. Le potentiel d'électrode ne peut pas être mesuré directement : la différence de potentiels est mesurée entre l'électrode de mesure et une autre électrode dont le potentiel est connu et constant, dite électrode de référence.

Relation de Nernst On connaît l'expression de la différence de la différence de potentiel en fonction des concentrations des espèces en solution, qui est donnée par la relation de Nernst de l'allemand Walther Nernst en 1889. *Le potentiel d'électrode E d'un couple rédox correspond à la différence de potentiels entre l'électrode et l'électrode standard à hydrogène (ESH).* Pour une équation rédox :



La relation de Nernst est donnée par, lorsque les solutions sont diluées, par exemple $< 0.1 \text{ mol/L}$, sinon coefficient d'activité

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[Ox]^\alpha [B]^\beta}{[Red]^\gamma [D]^\delta} \right) \quad (1)$$

où R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol/K), \mathcal{F} la constante de Faraday 96 500 C/mol, T la température et le potentiel standard noté E° est celui mesuré dans les conditions standard ($P = 1,0 \text{ bar}$ et concentrations égales à 1 mol/L). **☛ Implicitement, toutes les concentrations doivent être exprimées en mol/L, sinon il faut diviser par $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$** ODG: $E^\circ(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) = +0,340V$, $E^\circ(Zn^{2+}(aq)/Zn(s)) = -0,7618V$, $E^\circ(Ag^+(aq)/Ag(s)) = 0,7996V$.

Cas de la température fixée à 25°C En général, on ne va pas se servir de ces capteurs pour mesurer la température, car on a d'autres capteurs plus pratiques. La température va donc plutôt être un paramètre qui va influencer sur notre manière de relier la mesure à des valeurs de concentration. À 25°C, on peut réécrire :

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[Ox]^\alpha [B]^\beta}{[Red]^\gamma [D]^\delta} \right) \quad (2)$$

Importance de l'état physique des composés Pour un solide seul dans sa phase, le solvant, on ne le considère pas dans la fraction. Pour des gaz, on utilise la pression partielle. *En vrai, ce sont les activités dans la formule de Nernst.*

Application à la pile Daniell On applique Nernst et on sort des valeurs de ddp pour des valeurs raisonnables de concentration (0.1 mol/L). On peut donner la valeur expérimentale du JFLM1 : 1,08 V (sans incertitudes...) pour des concentrations de 0.1 mol/L et comparer. *L'écart est dû aux coefficients d'activité.*

Application à l'ECS En l'appliquant à l'ECS, on voit qu'il faut équilibrer la réaction avec Cl^- , dont la concentration est fixée par la valeur de la solubilité de KCl car le solide est présent.

Bonus : démonstration de la relation de Nernst Le travail fourni au circuit est $\delta W = e\delta q$, avec e la fém de la pile et δq la variation de charge associée. Or, $\delta q = nFd\xi$ puisque les charges proviennent de la réaction chimique. Pour une transformation réversible monobare et monotherme, on a donc $dG = -\delta W$ donc $\Delta_r G = -enF$. Enfin, on utilise $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$, et c'est gagné.

Vers une électrode spécifique Comme on travaille à température fixée, le seul paramètre d'influence est donc la concentration. On a donc trouvé une grandeur permettant de relier la concentration en certaines espèces à une grandeur chimique.

Bonus : domaine de linéarité

⚡ JFLM 1 La loi de Kohlrausch est valable lorsque les espèces sont présentes et à l'équilibre électrochimique (pas de courant!), en concentration faible, gaz peu concentré. Le but de la manip est de montrer que lorsque la concentration d'une solution devient élevée, on observe un écart entre la concentration réelle, et la concentration mesurée par conductimétrie.

Bonus : validité et théorie de Debye-Huckel Lorsqu'il y a des interactions, entre ions par exemple, on average, each ion is surrounded more closely by ions of opposite charge than by ions of like charge. The Debye-Hückel theory was proposed by Peter Debye and Erich Hückel as a theoretical explanation for departures from ideality in solutions of electrolytes and plasmas. It is a linearized Poisson-Boltzmann model, which assumes a simplified mean-field model of electrolyte solution but nevertheless gave accurate predictions of mean activity coefficients for ions in dilute solution.

↓ On a donc trouvé qu'un capteur électrochimique permettait de relier la concentration en certaines espèces à une grandeur électrique. Dans la prochaine partie, on va donc essayer de créer une électrode qui puisse servir de capteur spécifique pour une espèce donnée, et s'en servir pour déterminer la concentration en cette espèce.

2 Une électrode spécifique : l'électrode AgCl/Ag pour les ions chlorure

2.1 Fabrication de l'électrode

Objectif On va donc essayer de créer une électrode qui puisse servir de capteur spécifique pour une espèce donnée, et s'en servir pour déterminer la concentration en cette espèce. On va construire une électrode spécifique aux ions chlorure Cl^- , l'électrode AgCl/Ag. Le but est de déposer du chlorure d'argent par l'électrolyse sur un barreau d'argent solide $\text{Ag}_{(s)}$, ce qui constitue une électrode.

Pile vs. électrolyse Dans la pile Daniell, la pile débite lorsque la réaction d'oxydoréduction évolue spontanément. Dans une électrolyse, on force la réaction inverse avec un générateur électrique, qui impose le sens du courant.

Fabrication de l'électrode AgCl/Ag

⚡ Porteu-de Buchère p172

Préparation On construit une électrode et on fait un étalonnage en préparation. En direct, on ne fait que l'électrolyse et on ne fait pas l'étalonnage. Pour le dosage, on prend l'électrode étalonnée en préparation.

Présentation On lance l'électrolyse en augmentant progressivement la tension entre les deux électrodes de telle sorte à observer un dégagement gazeux à la cathode (platine) et la formation de AgCl à l'anode, en limitant au mieux le dégagement gazeux à l'anode. On attend 5 min. **En attendant, on explique les réactions mises en jeu.** La tension d'électrolyse permettant ce dépôt ne doit pas être trop élevée afin d'éviter l'oxydation simultanée de l'eau en dioxygène et/ou des ions chlorure en dichlore.

Choix de la tension d'électrolyse La tension d'électrolyse permettant ce dépôt ne doit pas être trop élevée afin d'éviter l'oxydation simultanée de l'eau en dioxygène et/ou des ions chlorure en dichlore.

Rinçage Un rinçage assez long de l'électrode AgCl/Ag préparée est nécessaire afin d'éliminer l'excès d'ions chlorure provenant de la solution d'acide chlorhydrique électrolysée et qui fausserait la valeur du potentiel.

Demi-équations et relation de Nernst On s'appuie sur un schéma de l'électrolyse. A l'anode, la demi-équation redox associée est :



A l'anode, il y a réduction de l'eau en dihydrogène, d'où le dégagement gazeux :



Le potentiel associé est d'après la relation de Nernst :

$$E - E_{ref} = E^\circ - E_{ref} + 0.059 \ln \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (5)$$

Application L'électrode d'argent est donc sensible uniquement à la concentration en ions chlorure *et à la température*, et on va pouvoir s'en servir pour déterminer la concentration d'une solution inconnue en cet ion.

Nécessité d'un étalonnage : Théoriquement il suffit de connaître le potentiel standard du couple Ag/AgCl pour commencer à utiliser l'électrode. En pratique, il faut connaître précisément la température et des fluctuations liées à la qualité du dépôt électrolytique de chlorure d'argent, à son rinçage et à son évolution dans le temps peuvent changer son comportement. On va donc étalonner notre capteur !

2.2 Étalonnage

Étalonnage La procédure d'étalonnage est la même pour toutes les électrodes spécifiques : on utilise diverses solutions de concentration connue et on mesure la réponse du capteur pour tracer une courbe d'étalonnage.

Droite d'étalonnage du dosage des ions chlorure

➤ Porteu-de Buchère p172

Préparation Avec l'électrode AgCl/Ag réalisée et rincée et une ECS. Attention, ne pas oublier l'allonge remplie de KNO_3 sur l'ECS sinon les ions chlorure diffusent dans l'ECS. Mesurer la ddp pour des solutions aqueuses de NaCl ou de KCl de concentrations différentes (par ex 10^{-1}mol/L , $5 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$, 10^{-2}mol/L , $5 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$, 10^{-3}mol/L)

Présentation Expliquer le rôle de l'allonge. Alternativement, on aurait pu faire tremper l'ECS dans un bécher différent et la relier avec un pont salin.) On montre la droite d'étalonnage du Porteu de Buchère. 🚫 Il n'y a pas d'incertitudes dessus, mais elles sont toujours à estimer, surtout pour un étalonnage, dont la qualité conditionne la qualité de l'application.

Analyse de la droite d'étalonnage On commente la valeur de la pente, qu'on attend proche de -0.06 V et l'ordonnée à l'origine proche du potentiel standard de Ag/AgCl à 25 °C : $0,222\text{ V}$. On donne les incertitudes.. Il ne faut pas s'inquiéter si on ne trouve pas 0.06 car il faut (i) bien contrôler la température (ii) l'assimilation concentration-activité devient moins valable autour de 0.1 mol/L . Les autres écarts peuvent être dus (i) à la qualité du dépôt électrolytique de chlorure d'argent, (ii) à l'élimination des ions chlorure par rinçage et (iii) à son évolution dans le temps peuvent changer son comportement. En fait, tout cela justifie l'étalonnage.

Bonus : coût du nitrate d'argent Le nitrate d'argent coûte cher et il est toxique. Une possibilité est d'utiliser des solutions plus diluées.

Une fois cette phase d'étalonnage effectuée, nous sommes prêts à utiliser ce système d'électrode : électrode de mesure AgCl/Ag et électrode de référence : ECS, pour étudier une solution quelconque contenant des ions chlorure.

2.3 Utilisation pour un dosage

Sérum physiologique ➤ Page wikipedia On va étudier du sérum physiologique : une solution transparente de chlorure de sodium à $0,9\%$ en masse (ou 9 g/L) stérile. Elle partage avec le cytoplasme une même composition : c'est l'isotonie. Ainsi, il n'y a pas de phénomène d'osmose/diffusion à travers la membrane plasmique des cellules. Il est donc toléré par les cellules du corps humain. C'est pourquoi il est couramment utilisé lors d'actes chirurgicaux, ou dans des poches de perfusion. On l'utilise pour l'hygiène, les soins, comme remède en cas de nez bouché... Il présente dans les salles de TP car c'est celui que l'on utilise pour rincer les yeux en cas de projection de produits chimiques, sauf Ag^+ sinon ça précipite.

Utilisation de l'électrode AgCl/Ag fabriquée pour doser les ions chlorure dans le sérum physiologique

Dilution du sérum physiologique On dilue 10 fois le sérum physiologique. On peut faire la dilution en direct pour rajouter des manipulations.

Calcul théorique du potentiel, justification de la dilution A la concentration massique de 9 g/L correspond une concentration molaire de 0.15 mol/L ($M(\text{NaCl})=58.44\text{ g/mol}$) soit $\log(c/c^\circ) = -0.8$ ce qui sort de la gamme d'étalonnage et donc il faut diluer. En diluant 10 fois, la concentration est de 0.015 mol/L , soit $\log(c/c^\circ) = -1.8$.

Graphiquement, on lit $E_{théorique} = 0.34V$.

Incertitudes On discute des sources d'incertitudes si on devait faire la mesure. Les incertitudes proviennent de (i) la dilution (ii) la mesure de E et l'étalonnage (iii). On n'a pas d'information sur l'étalonnage. On suppose qu'il est de qualité et on néglige son incertitude relative devant les autres sources et alors : 🚫 **A cause du logarithme, la formule de propagation n'est pas la somme quadratique des incertitudes.**

Mesure de la concentration, incertitudes et conclusion On mesure la tension au voltmètre et on remonte à la concentration en ions chlorure du sérum avec la droite d'étalonnage. On prend en compte les incertitudes (droite, dilution, mesure de E). On compare la concentration massique à celle théorique (9 g/L généralement). On conclue sur l'efficacité de notre électrode.

Complément : méthode alternative 🚩 Cachau-Hereillat p404. Pour doser des ions chlorures on peut utiliser du nitrate d'argent. Les ions chlorure précipitent avec Ag^+ sous la forme $AgCl$, dès leur introduction. On repère l'équivalence *i.e.* la brusque augmentation en Ag^+ dans le milieu avec (i) la méthode de Mohr, avec un indicateur coloré de la présence d'ions argent (I), qui est le chromate de potassium ou de l'oxyde de chrome (VI) en solution aqueuse. C'est un précipité rouge de chromate d'argent qui se forme (ii) par suivi potentiométrique.

Capteur logarithmique Une particularité de ce capteur est sa réponse logarithmique, qui permet de travailler sur une grande plage de concentrations, ici sur deux ordres de grandeur.

Conclusion sur les capteurs On complète le schéma bloc. Un capteur est aussi associé à un étalonnage, un domaine de validité, une sensibilité, des incertitudes.

On a vu comment fonctionne un capteur électrochimique potentiométrique, comment le construire et comment l'utiliser. Ici, le capteur est spécifique à une espèce. On va étudier un autre critère d'efficacité d'un capteur : sa fiabilité. Pour cela, on va s'appuyer sur une électrode que vous avez souvent utilisée, l'électrode de verre, pour déterminer le pH d'une solution aqueuse.

3 Un capteur est-il toujours spécifique ?

🚩 Techniques expérimentales en Chimie p63, *Atkins p239*, JFLM 1, Weissberger.

3.1 Fiabilité des capteurs potentiométriques : exemple de l'électrode de verre

Fonctionnement de l'électrode de verre Comme l'électrode $AgCl/Ag$ que nous venons de fabriquer, l'électrode de verre est une électrode spécifique, mais cette fois, spécifique aux ions hydronium H_3O^+ *en effet les petits ions monovalents comme H^+ peuvent s'échanger préférentiellement avec les ions sodium Na^+ appartenant à la surface de verre hydratée.* Le fil d'argent est connecté à l'une des bornes du pHmètre. L'électrode de verre doit être utilisée conjointement à une électrode de référence (en général une électrode au calomel saturée) connectée à l'autre borne du pHmètre. **Montrer l'électrode de verre. Si elle est combinée, l'électrode de verre et l'électrode de référence sont ensemble!** On peut aussi montrer un schéma de l'électrode, voir techniques expérimentales, mais ça me paraît hors programme.

Fonctionnement de l'électrode de verre

Vidéo : <https://youtu.be/P1wRXT12L3I?t=95>. L'animation montre une électrode combinée, il y a un deuxième compartiment indépendant avec une électrode de référence $Ag/AgCl$ dans une solution tampon KCl . L'animation explique clairement le potentiel de jonction, mais ça part peut être loin mais ça permet de comprendre l'erreur alcaline!

Histoire : première électrode de verre Haber fabrique en 1909 la première électrode de verre (*celui qui a aussi fait la synthèse de l'ammoniac. Il est également considéré comme le « père de l'arme chimique » pour ses travaux sur le dichlore et d'autres gaz toxiques largement utilisés pendant la Première Guerre mondiale.*)

Relation potentiel-pH L'électrode de verre est sensible à la concentration en ions hydronium selon la relation suivante (*qui ressemble à Nernst mais ce n'est pas rigoureusement Nernst*)

$$E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}} = a + b \cdot \text{pH} \quad \text{où} \quad \text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (6)$$

C'est donc une relation affine entre le potentiel et le pH.

Étalonnage Comme on l'a vu précédemment avec l'électrode AgCl/Ag, il faut étalonner l'électrode. Ainsi, on peut étalonner l'électrode avec deux solutions tampon à pH 4 et 7 si on travaille en milieu acide, pH 7 et 10 si on travaille en milieu basique. On ajoute généralement un colorant aux solutions tampon commerciales pour les distinguer. *Une solution tampon est une solution dans le pH varie peu avec dilution ou ajout de petites quantités d'acide ou de base. Généralement, c'est un mélange d'un couple acido-basique en solution en quantité équimolaires où donc $\text{pH} = \text{pKa}$.*

On a déjà utilisé le pH en TP, on se s'intéresse pas ici à vérifier son fonctionnement, surtout que c'est le même principe que l'électrode AgCl/Ag. On va plutôt s'intéresser aux limites de fonctionnement de cette électrode.

Sortie de la zone de spécificité Une possibilité pouvant faire en sorte qu'un capteur ne soit pas fiable est le cas où l'on sort de la gamme de fonctionnement nominal d'un capteur spécifique. C'est particulièrement vrai pour le cas de l'électrode de verre, qui est non seulement sensible aux ions H⁺ mais également très faiblement aux ions Na⁺, aussi de petite taille. Ainsi, même un pH-mètre parfaitement calibré va avoir des soucis à déterminer la concentration d'une solution de soude assez concentrée, car la solution est faible en ions H⁺ et l'effet des ions sodium va se voir sur la mesure.

Erreur alcaline

➤ Techniques expérimentales page 63, JFLM 1 section 15.3.2

Graphes d'erreur On peut montrer les graphes du diaporama.

Présentation On plonge un pH-mètre correctement étalonné dans une solution de soude à 0.1 mol.L^{-1} , et on trouve pH = 12 au lieu de 13! Il faut aller vite car la surface extérieure du verre serait détériorée par un séjour prolongé en milieu basique. Rincer immédiatement l'électrode avec une solution d'acide chlorhydrique environ 1 mol/L puis à l'eau distillée pour régénérer les ions H⁺ à la surface de la boule de verre.

Erreur alcaline basique A haut pH, l'électrode "confond" les ions Na⁺ avec les ions H⁺, et donc le pH est plus faible que prévu. On appelle cette erreur **l'erreur alcaline**. **ODG:** Généralement, on utilise une électrode de verre pour des pH inférieurs à 11. *Il existe des électrodes de verre spécialement conçues pour mesurer des pH très élevés appelées électrodes de haute alcalinité. Elles sont constituées d'un verre enrichi en ions lithium et peuvent mesurer des pH proches de 13. Pour les électrodes de verre, on parle souvent de l'équation de Nicolsky pour prendre en compte l'effet des ions sodium. En gros, le rapport de sensibilité dépend d'un facteur provenant des potentiels chimiques standards des ions considérés dans la membrane et dans la solution à tester, d'un facteur provenant de la mobilité des divers ions, et des coefficients d'activité des divers ions. Pour une électrode de verre commerciale, on a souvent un facteur 10–11 entre la sensibilité au H⁺ et au Na⁺. Donc quand les concentrations ont un rapport 10¹¹ dans le "mauvais" sens, on devient très sensible au sodium.*

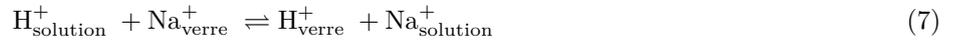
Erreur acide A pH < 0.5 on constate que la valeur de la mesure est trop élevée, on parle d'erreur acide.

Remarque sur les incertitudes sur le pH Une erreur sur la mesure de E entraîne une erreur importante sur la concentration car elles sont liées par une relation logarithmique. Exemple : calcul de [H⁺] à partir du pH ou de [Ag⁺] avec une électrode d'argent (associée à une référence).

Compléments sur l'électrode de verre

Électrode de verre L'électrode de verre du pH-mètre est une électrode spécifique à H⁺ et est constituée d'un bulbe de verre d'épaisseur 50 μm qui plonge dans la solution dont on veut mesurer le pH. Elle est constituée d'un

fil d'argent couvert de AgCl, trempant dans une solution de $(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ à 0.1 mol/L et séparée de l'analyte par une membrane de verre de 0.1 mm d'épaisseur. Le schéma est le suivant : composition solution | interface de silice hydratée | verre | interface de silice hydratée | solution interne. Le bulbe de l'électrode de verre est formé d'une membrane de silice hydratée. Celle-ci est constituée d'un réseau tridimensionnel de groupements silicates SiO_4^{4-} . Les charges négatives des groupements silicates sont compensées par la présence de cations monovalents (généralement du sodium) dans les interstices de la structure. L'intérieur de la membrane est du verre sec et à la surface se trouve une couche silice hydratée. Au niveau des deux interfaces silice hydratée - solution, une réaction d'échange entre les ions Na^+ et les protons H^+ a lieu selon l'équilibre suivant :



Si les concentrations en protons de part et d'autre de la membrane diffèrent, une dissymétrie de charges se crée entre les deux interfaces, conduisant à l'apparition d'une différence de potentiel appelée potentiel de membrane. Cette d.d.p. est reliée au pH de la solution par une relation affine. Notons que les échanges ioniques au niveau de la membrane ne mettent en jeu que très peu d'ions et ne modifient pas la concentration en ions de la solution. L'électrode de verre peut être combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl dans un autre compartiment. Sinon, il faut utiliser une électrode de référence en solution.

Théorie et potentiel de jonction La différence d'activité en H^+ de part et d'autre de la membrane crée un potentiel de membrane (comme la jonction PN) ou de jonction $\Delta E_{sp} = RT/\mathcal{F} \ln\left(a_{\text{H}^+}^{\text{analyte}}/a_{\text{H}^+}^{\text{ref}}\right)$, qui est une fonction affine du pH. Ainsi, on peut étalonner l'électrode avec deux solutions tampon à pH 4 et 7 si on travaille en milieu acide, pH 7 et 10 si on travaille en milieu basique. On ajoute généralement un colorant aux solutions tampon commerciales pour les distinguer.

Nettoyage de l'électrode de verre Pour la nettoyer, il faut rincer à l'eau distillée et tapoter au papier Joseph, sans frotter pour éviter les phénomènes de triboélectricité qui peuvent perturber la mesure.

Conservation de l'électrode de verre Elle se conserve dans de l'eau distillée (ou une solution saline diluée telle que du KCl?). Il ne faut pas qu'elle trempe dans de la soude concentrée qui va boucher les sites d'absorption.

Limites : dépendance en température Le pH des solutions tampon dépend de la température. Cependant, une dépendance tabulée est connue par l'appareil. En entrant la température, le pH-mètre corrige.

Complément : pH en milieu non aqueux (ex : milieu ammoniacal. L'électrode de verre présentée ici ne s'utilise que dans des milieux aqueux. On peut aussi définir le pH dans des solvants amphiprotiques (*i.e.* forme acide avec un H^+ , forme neutre et forme basique, exemple : ammoniac, acide acétique). Il existe des électrodes de verre spécialement conçues pour chaque type de solvant : le solvant de la solution interne est le même que le solvant dans lequel plonge l'électrode de verre. En milieu ammoniacal, le pH est défini à partir de l'activité du proton sous forme solvatée : $pH = -\log\left(a_{\text{NH}_4^+}\right)$.

3.2 Un capteur non spécifique : la conductimétrie

↪ Site STL Chapitre 20

Un premier cas intéressant de capteur électrochimique non spécifique est celui de la conductimétrie. Pour faire de la conductimétrie, on plonge deux plaques de platine platiné dans une solution **électrolytique**, c'est-à-dire une solution qui contient des ions et peut conduire le courant électrique.

Cellule conductimétrique Ces plaques définissent une cellule conductimétrique de surface S et de distance L entre elles. *En réalité, il faut utiliser une surface effective : le platine platiné n'est pas lisse.* Elles sont alimentées par un courant électrique alternatif.

Conductance On peut alors mesurer la conductance de la cellule conductimétrique, qui est l'inverse de la résistance électrique : $G = 1/R = I/U$, G est en Siemens (S), U , I valeurs efficaces.

Conductivité De plus, on peut montrer que la conductance est proportionnelle au facteur géométrique de la cellule.

$$G = \sigma S/L$$

, où σ est la conductivité de la solution qui s'exprime en S.m^{-1} .

Loi de Kohlrausch Les paramètres influant sur σ sont bien entendus la nature de l'électrolyte, mais aussi la concentration des divers ions en solution et la température. En général, la conductivité sera donnée par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i(T)[C_i]$$

. $[C_i]$ est la concentration de l'espèce i en mol.L⁻¹, λ_i sa conductivité molaire ionique en Sm²mol⁻¹. La linéarité n'est valable que pour des solutions dilués $c < 10^{-2}$ mol/L. **ODG:** Donner des odg des lambda https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_de_conductivit%C3%A9s_ioniques

Exemple Par exemple, pour le sérum physiologique, les ions Na⁺ et Cl⁻ sont présent dans la solution. Donc $\sigma = [Na^+]\lambda_{Na^+} + [Cl^-]\lambda_{Cl^-}$. Or les concentrations sont égales (solution neutre), donc $\sigma = c(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})$.

Discussion On est donc bien dans le cas d'un capteur qui n'est pas spécifique à une espèce donnée, mais qui peut cependant donner le même type d'informations si l'on est capable de l'étalonner parfaitement (dosage conductimétrique par étalonnage). Par contre, on va être sensible à une pollution, par exemple par des ions très mobiles tels que H⁺ ou OH⁻.

Bonus : Dosage conductimétrique par étalonnage du sérum physiologique

➤ Porteu section 6.2.1 ou [Vesinet](#) **Présentation** On mesure la conductivité du sérum physiologique et on compare avec la droite d'étalonnage.

Incertitudes, comparaison Ici, la grandeur mesurée σ dépend linéairement de la concentration alors que dans le dosage potentiométrie E dépend logarithmiquement des concentration. On perd la spécificité mais on gagne en précision.

Bonus : analogie avec la loi de Beer-Lambert

Bonus : Ecart à la linéarité 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.

S'il reste du temps, on développe sur la sonde lambda

Conclusion

C'est cool mais Attention, on a vu qu'il était toujours nécessaire de bien étalonner ces capteurs pour pouvoir s'en servir efficacement, mais également qu'il fallait parfois faire attention à leur gamme de fonctionnement nominal pour pouvoir les utiliser sans risques. On s'est aussi placé à température fixée, il faut faire attention que quand la température change, l'étalonnage doit être refait.

Ouverture : sondes lambda L'intérêt de ces capteurs n'est plus à prouver et certains d'entre eux ont trouvé leur place dans notre quotidien : les sondes lambda équipent ainsi la totalité des voitures mises sur le marché actuellement, et servent à améliorer les performances du moteur en temps réel en mesurant la concentration en oxygène des gaz d'échappement (activité 4 chapitre 17 SPCL, https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/4669/mod_resource/content/1/CH%2017%20Activit%C3%A9%204%20Sonde%20lambda.pdf) (C'est une sonde qui fonctionne comme pour l'électrode de verre à l'aide d'une membrane en dioxyde de zirconium, semi-perméable au dioxygène, qui mesure un potentiel de jonction entre l'air ambiant et l'air d'échappement).

Compléments

Sonde lambda ↗ [Site SPCL](#) La sonde lambda est constituée d'un tube en céramique poreuse (dioxyde de zirconium) jouant le rôle d'électrolyte solide. Le tube est recouvert d'une couche de platine : la face externe du tube est en contact avec les gaz d'échappement et joue le rôle d'une première électrode ; la face interne du tube est en contact avec l'air extérieur et joue le rôle d'une deuxième électrode. La sonde compare la teneur en oxygène entre l'intérieur et l'extérieur du pot d'échappement.

Mécanisme de Grotthuss https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9canisme_de_Grotthuss il y a un beau gif. Comme OH⁻ et H₃O⁺ sont les formes ioniques du solvant, ils ne se déplacent pas, ce sont plutôt des transferts de protons par équilibre chimique qui ont lieu. C'est donc beaucoup plus rapide, et cela explique que la conductivité de H⁺ et OH⁻ est très grande (conductivité liée à la mobilité par déf).

Activité revoir l'activité des solutions non idéales! γ coefficient d'activité, https://fr.wikipedia.org/wiki/Activit%C3%A9_chimique

Comment ça marche un conductimètre? Cellule La mesure de la conductance se fait avec une cellule de conductimétrie constituée de deux plaques de platine platiné (pour en augmenter la surface). C'est le fait d'avoir une forte surface spécifique qui fait que les deux plaques apparaissent noires. La géométrie et l'aire de ces deux plaques est contrôlée de manière à avoir une surface identique et un bon parallélisme. La distance entre les deux plaques est généralement de l'ordre du centimètre. **Mesure** On impose un courant alternatif, et on mesure la tension (il est donc composé d'un ampèremètre et d'un voltmètre). La mesure se fait en alternatif pour éviter d'avoir une double couche sur une cellule (lié à une oxydation ou réduction). En alternatif, la même plaque joue alternativement le rôle de cathode et anode donc pas de changement en moyenne. Les deux plaques forment aussi un condensateur, mais on essaie de ne pas la voir (choix de fréquence).

Capteur ampérométrique Pour mesurer la concentration, on mesure un courant (hauteur du palier de diffusion par ex).

4 Questions

- **Pour le titrage conductimétrique du sérum physiologique**, hypothèses de dilution pour la loi de Kohlrausch, la pertinence d'une solution à 0.1mol/L d'argent (ce n'est pas bien, cela coûte cher, penser à diluer), influence du précipité sur la mesure. Pourquoi l'argent est souvent fourni sous forme de nitrate d'argent? It is far less sensitive to light than the halides (halogénures d'argent) AgCl, AgBr, AgI... qui se décomposent et noircissent à la lumière, et AgNO₃ est très soluble dans l'eau, contrairement à AgCl. comment mesurer expérimentalement les conductivité molaire ioniques à dilution infinie (extrapolation à partir de plusieurs solutions de concentrations différentes)
- Sur la **potentiométrie**, définir exactement ce qu'est le potentiomètre (électrode de mesure + électrode de référence + voltmètre + solution et pas uniquement l'appareil qui affiche la valeur).
- Sur le titrage cérimétrique, dose-t-on vraiment les ions fer (non, la présence de sulfates forment des complexes de potentiel similaire)? Mode d'action de l'orthophénantroline (indicateur redox par complexation)? Différences entre ferroïne et orthophénantroline?
- Choix d'un indicateur redox (potentiel de l'indicateur dans le saut)?
- Potentiel mixte après le saut?

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-ils d'autres capteurs électrochimiques que ceux vus en cours de chimie?
Oui, les sondes à oxygène ou à CO₂ des TP de SVT

Qu'est-ce qu'un capteur ampérométrique?

Quelle est l'incertitude de mesure de concentration $[H^+]$ 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^0 ? de quoi il dépend ?

Que 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 "ferme 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 diluée 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 25degC (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.

- C'est quoi une électrode ? Conducteur + couple redox.
- Expression de l'activité pour une solution réelle ? ↗ Wiki activité. La fugacité f_i d'un corps a été définie par Lewis par la variation isotherme du potentiel chimique de ce corps. L'activité est f_i/f_i° . Pour une solution non idéale, l'activité est multipliée par un coefficient d'activité.
- Dans la courbe d'étalonnage de l'électrode E(log(C)), peut on trouver d'autres grandeurs ?
- Quelles données thermo il vous faut pour calculer E⁰, le potentiel standard ?
- Comment ça marche un conductimètre, il y a pas un Ohmmètre dedans ?
- Dans le Schéma de l'ESH, qu'est ce qui peut troubler les élèves ?
- C'est quoi le couple dans l'ECS ? Pourquoi c'est une ref ? Comment ça marche l'électrode de Verre ?
- Pourquoi on fait confiance au calcul théorique du pH pour la solution de soude ? C'est quoi qui détermine la force d'un acide ?
- C'est quoi une solution tampon ? C'est quoi le pH ? Autres électrodes spécifiques ? Autres électrode de référence ? ESH et ENH ?
- Pourquoi on sale les routes ? Comment on choisit la concentration en sel à verser ? Il ne faut pas dépasser l'eutectique.
- Qu'est ce que l'eau déminéralisée ? Comment on fabrique de l'eau déminéralisée ? quelle est la différence avec l'eau distillée ? C'est de l'eau où on a enlevé les ions autres que HO⁻ et H⁺. On utilise des ion-exchange resins.
- 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 ?
- Vous avez présenté d'abord le principe de l'expérience puis l'expérience, est ce que c'est d'usage en science exacte ?
- 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 standard ? de quoi il dépend ? que veut dire standard ? Est-ce qu'une grandeur standard dépend que de la température ? Oui
- 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 ? Dissolution O₂ ?
- Définition du pH ? On doit mettre quoi en vrai dans le log chez Nernst ? C'est quoi une électrode ? Expression de l'activité pour une solution réelle ? Dans la courbe d'étalonnage de l'électrode E(log(C)), peut on trouver d'autres grandeurs ?
- Quelles données thermo il vous faut pour calculer E⁰, le potentiel standard ? Delta rH et Delta rS.

- Comment ça marche un conductimètre, il y a pas un Ohmmètre dedans? Dans le Schéma de l'ESH, qu'est ce qui peut troubler les élèves? C'est quoi le couple dans l'ECS? Pourquoi c'est une ref? Comment ça marche l'électrode de Verre? Pourquoi on fait confiance au calcul théorique du pH pour la solution de soude? C'est quoi qui détermine la force d'un acide
- C'est quoi une solution tampon? C'est quoi le pH? Autres électrodes spécifiques? Autres électrode de référence? ESH et ENH? Justifier mon choix d'exclure la conductimétrie.
- Pourquoi on sale les routes? Comment on choisit la concentration en sel à verser? 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? (J'avais oublié le /n dans mon écriture pendant la leçon) D'où vient le 0.06? 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? - Vous avez présenté d'abord le principe de l'expérience puis l'expérience, est ce que c'est d'usage en science exacte? - 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? Bof car platine platiné rugueux. Qu'est ce que du platine platiné? Comment on fait pour s'affranchir de cette surface? Surface effective. Qu'est ce que le E standard? de quoi il dépend? - que 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? CO₂ dissous. 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?
- Pour le titrage conductimétrique du sérum physiologique, hypothèses de dilution pour la loi de Kohlrausch, la pertinence d'une solution à 0.1mol/L d'argent (ce n'est pas bien, cela coûte cher, penser à diluer), influence du précipité sur la mesure. Pourquoi l'argent est souvent fourni sous forme de nitrate d'argent (stabilisait l'ion Ag⁺ mais je suis pas certain), comment mesurer expérimentalement les conductivité molaire ioniques à dilution infinie (extrapolation à partir de plusieurs solutions de concentrations différentes) Sur la potentiométrie, définir exactement ce qu'est le potentiomètre (électrode de mesure + électrode de référence + voltmètre + solution et pas uniquement l'appareil qui affiche la valeur). Sur le titrage cérimétrique, presque toutes les questions possibles! Dose-t-on vraiment les ions fer (non, la présence de sulfates forment des complexes de potentiel similaire)? Mode d'action de l'orthophénantroline (indicateur redox par complexation)? Différences entre ferroïne et orthophénantroline (je pensais que c'était la même chose et je l'ai dit et c'est faux)? Choix d'un indicateur redox (potentiel de l'indicateur dans le saut)? Potentiel mixte après le saut?
- Pourquoi, même en tenant compte de la correction de la température on n'a toujours pas la bonne valeur de pente -0.06 (Assimilation de l'activité et de la concentration est de moins en moins bien justifiée pour des concentrations autour de 0.1M)? Que pensez-vous du fait de faire utiliser une concentration de 0.1M pour la solution titrante de nitrate d'argent par des élèves? Réponse : le nitrate d'argent coûte cher et il est toxique. Possibilité : utiliser des solutions plus diluées et l'expérience est toujours faisable. Pourquoi on utilise toujours le nitrate d'argent? Constitution de l'électrode au calomel? Donner les couples redox qui la constituent. Nom de l'ion Hg₂⁺?

Plan

Prérequis : Oxydoréduction, acide base, pH-métrie, fonction logarithme.

On a vu les réactions d'oxydoréduction qui mettent en jeu des couples. Ecriture de $Ox + ne^- = Red$ Aujourd'hui TP : dosages potentiométriques, pH-métrie et en industrie en contrôle de qualité ?

I) Electrodes et potentiel 1) Définition. Capteur électrochimique : électrode. 1ère espèce : métal $M(s)$ plongé dans une solution d'ions M^{n+} . Exemple : Ag/Ag^+ . 2e espèce : $M(s)$ dans une solution contenant une forme solide ou une pâte peu soluble ML_n . ECS (à projeter). 3e espèce. Le couple est en solution. Exemples : $Pt/Fe/Fe^{2+}$. Une électrode est un conducteur \rightarrow elle a un potentiel électrique bien défini. C'est le potentiel de Nernst. Mais on ne mesure que des différences de potentiel. Il faut une référence : l'ESH (projeter).

Manip : on mesure le potentiel d'une solution Cu/Cu^{2+} . Le pont salin peut modifier la tension mesurée (mais que s'il existe un courant !) Influence de la température sur le potentiel. On change la concentration on change le potentiel. C'est le principe de la potentiométrie : en mesurant une différence de potentiel, on remonte à la concentration des espèces.

Electrodes de référence : ESH est une électrode théorique, on utilise $Ag/AgCl$ ou ECS (présenter les deux).

II) Electrode spécifique. 1) Electrode de verre. Bulbe : ne laisse passer qu'un type d'ion (idéalement), que H^+ . A l'intérieur, solution de référence à concentration fixée. Polarisation de part et d'autre de l'électrode. Explication de la linéarité de ΔE en fonction du pH (calcul).

Manip : suivi pH-métrie acide fort/base forte. Tableau d'avancement à faire. Profil $pH(V_{versé})$.

Ouverture : utilisation de capteurs électrochimiques pour mesurer des concentrations.

Questions

Quel est le potentiel qu'on mesure si on met qu'une seule branche du voltmètre ? Pour l'électrode de verre, concentration de référence et H^+ est échangé ? Verre perméable ?

- Exemples d'utilisation de capteurs électrochimiques en solution ?
- Comment définit l'électrochimie ? Réactions chimiques qui s'accompagnent d'échange d'électrons. Variation du nombre d'oxydation. Cela s'accompagne d'effets électriques.
- Formalisme des demi-piles/électrodes ?
- Peut-on écrire le potentiel de Nernst sans l'activité (qui est HP au lycée) ? Ou avec la constante d'équilibre qui est au programme.
- En quoi l'histoire des sciences peut-elle contribuer au savoir croyance ? On pourrait les opposer mais historiquement, le progrès de la science s'est aussi appuyé sur la religion.
- Comment faire pour avoir un saut de pH moins marqué, même quand on ajoute goutte à goutte ? Diluer la solution titrante ou utiliser solution tampon (acide acétique et ammoniac).

Commentaires

- Manque un calcul d'incertitude.
- Dans les leçons de lycée, écrire les définitions au tableau.
- C'est pas obligé de présenter 1ère, 2ème, 3e espèce (pas écrit dans le programme).
- C'est bien de faire un point du dosage en live.
- On peut utiliser un bain thermostaté pour montrer l'influence de la température.
- Prendre un dosage plus appliqué que dosage acide/base. Plus insister sur les applications.
- Attention l'activité est hors programme.
- L'ECS et la phénolphtaléine sont interdits en lycée (en théorie).
- Applications : sonde lambda (pgm), à oxygène.
- Fe^{2+} pas stable en solution car oxydé en Fe^{3+} par le O_2 dissous. Stabilisation par sel de Mohr.

5 Commentaires

Il faut bien cadrer la leçon. Ici, on a exclu les capteurs ampérométriques, ce qui est pertinent vu les programmes du lycée.

Bien définir aussi les termes « électrochimie » et « capteur »

La formule de Nernst a été proposée en pré-requis dans cette leçon. Dans le programme de STL, elle est citée après « Capteurs électrochimiques : ». On peut donc aussi choisir de la traiter ici, d'autant que c'est l'outil fondamental de l'étalonnage. Le détail des espèces d'électrodes, hors programme, n'est pas à présenter dans l'exposé. A connaître néanmoins en prévision des questions. De même, il ne s'agit pas d'une leçon sur les piles.

En revanche, il conviendrait d'insister sur l'intérêt des capteurs qui donnent un résultat rapide et sans destruction du milieu.

Il faut éviter les définitions trop longues au lycée. Un bon schéma peut parfois remplacer un long discours. Je suggère de schématiser les capteurs en indiquant systématiquement ce qui est mesuré (tension ici), la grandeur d'intérêt (concentration, pH, pression...), la relation qui permet un étalonnage, la sensibilité et éventuellement le domaine de réponse linéaire.

Une électrolyse a peu de raisons de ne pas « marcher » si la tension est suffisante. Vérifier les contacts et/ou décaper l'électrode en cas d'intensité désespérément nulle.

Retour 2014 : "ils ont dit qu'il fallait absolument attaquer la leçon sous l'angle capteur/appareil de mesure car il s'agit d'une leçon de type STL et qu'il faut l'axer sur ces aspects techniques."

Très largement inspirée de la leçon de Clément.