

LC10 – CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

2 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : Lycée (T-STL)

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



Prérequis

- Acide Base
- Titrage et dosage
- Électrochimie, pile
- RedOx

Expériences

- ☞ Pile Daniell
- ☞ Electrode AgCl
- ☞ Dosage du sérum phi

Table des matières

1	Principe d'un capteur électrochimique	4
1.1	Potentiel de Nernst	4
1.2	Exemple de la pile Daniell, le retour	5
1.3	Électrodes de références	6
1.4	Types d'électrodes (Hors Programme)	6
2	Spécificité d'une électrode	6
2.1	Création d'une électrode spécifique	6
2.2	Étalonnage	8
2.3	Utilisation	8
3	Cas de la pH-métrie	8
3.1	L'électrode de verre	8
3.2	Sortie de la zone de spécificité	9
4	Le cas de la conductimétrie	10

Introduction

Un capteur ça transforme une quantité auparavant non mesurable en quantité que l'on peut mesurer, avec un lien connu (de préférence simple). Par exemple le papier pH transforme une concentration en couleur, ce qui permet une lecture.

Le principe d'un capteur électrochimique est de transformer une grandeur *chimique* en grandeur *électrique*. Ça tombe bien les grandeurs électriques y'a un bail qu'on sait les mesurer, et à l'heure du tout numérique, c'est un enjeu important de la chimie.

Dans cette leçon, et dans le cadre du programme, on va se restreindre au cas des capteurs de potentiel (*potentiométrie*), excluant d'office les mesures cinétiques par mesure de courant, ou les mesures de conductimétrie (mais on va en parler un peu?).

Schéma : grandeur chimique $\rightarrow$ capteur (équation) $\rightarrow$ grandeur électrique $\rightarrow$ instrument de mesure (Affichage)

Problématique : Comment construire des capteurs électrochimiques ? Quelle théorie utiliser ? Que mesurent-ils ?

Une manip que je vous montre maintenant pour vous montrer ce que l'on veut mesurer.



Pile Daniell

FIGURE 1 – Schéma expérimental de la pile Daniell.

On veut étudier l'influence de la concentration en ions zinc II sur la f.é.m. d'une pile Daniell. On réalise 4 piles Daniell en utilisant 4 solutions de sulfate de zinc de concentrations $C_1 = 1,0 \text{ mol / L}$, puis, $C_2 = 0,10 \text{ mol / L}$, $C_3 = 0,010 \text{ mol / L}$ et $C_4 = 0,0010 \text{ mol / L}$.

On mesure chaque fois la f.é.m. de la pile ainsi réalisée.

La concentration de la solution de sulfate de cuivre II ne change pas et $C = 1,0 \text{ mol / L}$.

Les mesures effectuées sont données dans le tableau suivant.

Zn (mol/L)	1,0	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Cu mol/L	1,0	1,0	1,0	1,0
E_i V	?	?	?	?

On observe la variation de f.e.m lorsque la concentration varie. Si on a une loi pour cette variation, on a une possible mesure de concentration !

1 Principe d'un capteur électrochimique

La relation qui relie les concentration au potentiel s'appelle la *relation de Nernst*.

1.1 Potentiel de Nernst

L'équation de Nernst donne le potentiel E d'une électrode par rapport au potentiel standard (E°) du couple redox mis en jeu. Supposons que le couple réagissent selon l'équation



Alors on a

Relation de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q \quad (2)$$

Dans cette équation on a toutes les concentrations en mol/L et on a :

- E° le potentiel standard du couple RedOx mis en jeu (VS ESH)
- R la constante des gaz parfaits, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $\mathcal{F}$ la constante de Faraday, $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
- Pour un solide, on met 1 dans l'équation. Cela se justifie mais au delà de notre niveau actuel.
- Q est nommé le quotient réactionnel, il est hors programme, mais sa définition simplifie bien l'équation.

$$Q = \frac{\text{Produit}}{\text{Réactif}} = \frac{[Red]^\gamma [D]^\delta}{[Ox]^\alpha [B]^\beta}$$

En général, comme on se place à température ambiante (300K) et comme on préfère le logarithme décimal et les signes +, on écrit l'équation suivante :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^\alpha [B]^\beta}{[Red]^\gamma [D]^\delta} \quad (3)$$

Faire attention à : le sens de l'équation (Ox sur Red), le log décimal, et le n .

Remarque : Si on double toutes les stoechiométrie, l'équation reste la même. Donc osez de la stoechiométrie.

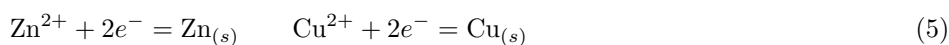
Remarque : Souvent, B et D ont des activités de 1 (phases condensées seules dans leur phase ou solvants), dans ces cas simples on peut écrire la forme la plus simple de l'équation :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\gamma} \quad (4)$$

↓ *En pratique on ne sait mesurer que des différences de potentiel, mais vous allez voir, on peut s'en sortir.*

1.2 Exemple de la pile Daniell, le retour

Écrivons les potentiels des deux électrodes pour la pile Daniell. Les équations sont :



Ainsi si on écrit les potentiels, on a :

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \quad (6)$$

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1} \quad (7)$$

Et alors si on mesure la différence de potentiel aux bornes des électrodes, on obtient :

$$E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad (8)$$

Ainsi, comme les E° sont tabulés, on peut remonter au rapport des concentrations! Et mieux, si on connaît la concentration d'une des cellules, on peut trouver celle de l'autre. Un exemple d'utilisation serait en métallurgie, déterminer la concentration en Cu^{2+} d'une eau.



Vérification des résultats



⊗ 2mn

Si on fait le calcul, avec nos 4 concentrations précédentes, on devrait avoir :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Or les valeurs tabulées de E° sont 0.34 (Cu) et -0.76 (Zn), donc $\Delta E^\circ = 1.1\text{V}$. Faisons un tableau :

Zn (mol/L)	1,0	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Cu (mol/L)	1,0	1,0	1,0	1,0
E_i (V)	1,10	1,13	1,16	1,19

Normalement la manip marche super bien, et on montre la validité du modèle que l'on vient de développer. Il serait peut-être intéressant de regarder les variations en température.

On veut maintenant s'affranchir du côté "différence de potentiel". Pour cela on a besoin d'une référence.

1.3 Électrodes de références

Comme on l'a déjà vu, 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). 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.

Une des électrodes va faire la mesure qui nous intéresse, et est donc appelée électrode de mesure.

Remarque : Les différentes espèces des électrodes ne sont pas au programme. Mais il faut les connaître pour les questions.

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.

Quelques exemples d'électrodes de référence :

- **L'Électrode Standard à Hydrogène (ESH)**, de potentiel fixé par convention à 0V. La solution est idéale à 1mol/litre en H^+ ($\text{pH}=0$) et la pression de H_2 est d'un bar.
- **L'Électrode Normale à Hydrogène (ENH)**, de potentiel 6×10^{-3} V/ESH, est la réalisation expérimentale de l'ESH. Elle n'a pas le comportement idéal.
- **L'Électrode au Calomel Saturé (ECS)**, que l'on a déjà rencontré en TP, a un potentiel de 0.24 V/ESH à 25 °C. Elle est bien celle là, mais elle utilise des produits potentiellement toxique. Son intérêt c'est que saturée, elle a un potentiel constant de 0,24 V VS ESH.
- **L'électrode d'argent** met en jeu le couple $\text{Ag}/\text{AgCl(s)}$ avec une concentration en ion chlorure fixée. 0.222 V vs ESH

On voit que ces électrodes ont des formes très différentes, et on peut les classifier. C'est hors programme, mais la question tombera à coup sûr.

1.4 Types d'électrodes (Hors Programme)

Les électrodes sont classées en type (ou espèce) d'électrode :

- 1er type : le métal en présence d'un de ses sels en solution (ex. Cu et Cu^{2+})
- 2e type : le métal en présence d'un de ses sels peu soluble (ex. Ag et AgCl)
- 3e type : le métal est inerte (ex. Pt) et plonge dans une solution dont les solutés constituent un couple redox ?
Exemple : ESH

J'ai parlé de AgCl , on va en parler plus en détail l'ami, parce que c'est le prototype d'une électrode spécifique.

2 Spécificité d'une électrode

Dans cette partie, on s'intéresse à des électrodes conçues pour n'être sensible qu'à une seule espèce en solution. Cela permet ainsi de remonter directement à la concentration de cette espèce précise.

2.1 Création d'une électrode spécifique

Fabrication d'une électrode Ag/AgCl pour doser le sérum physiologique

⚡ Porteu de Buchère p172



Fabriquer l'électrode en préparation, **bien agiter pendant l'électrolyse** et montrer le dépôt sur l'électrode pendant la leçon.

Plonger un fil d'argent et un fil de platine dans un bécher avec du HCl à 0.1 M. L'argent est l'anode donc branché à la borne + du générateur et le plathide est la cathode donc branchée à la borne - du générateur.

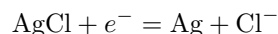
Réaliser l'électrolyse pendant 5 min en essayant de ne pas avoir de dégagement gazeux à l'anode d'argent. Plonger ensuite l'électrode d'argent dans de l'eau distillée pendant 10 min.

Cette électrode est sensible aux ions Cl^- , et c'est tout. Tâchons de savoir pourquoi. Lors de l'électrolyse, les demi-équations redox en jeu sont les suivantes :

- à l'anode d'argent : $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$
- à la cathode de platine : $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$

On comprend donc pourquoi on observe un dégagement gazeux à la cathode.

La demi équation redox associée à l'électrode est alors



Son potentiel est alors

$$E - E_{\text{ref}} = E^0 - E_{\text{ref}} + 0.059 \ln \left(\frac{C^0}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (9)$$

On voit donc bien que cette électrode est sensible aux ions Cl^- .

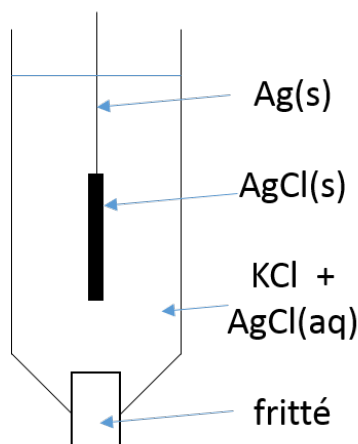


FIGURE 2 – Schéma de l'électrode d'argent

On n'a pas forcément envie de déterminer E^0 et E_{ref} , on va donc étalonner l'électrode.



2.2 Étalonnage

Pour étalonner de manière générale une électrode, il suffit de mesurer sa réponse pour des solutions de concentrations connues.



Étalonnage de l'électrode Ag/AgCl

⚡ Porteu de buchère, p 172



Étalonner l'électrode Ag/AgCl réalisée et rincée avec une électrode au calomel saturé **en n'oubliant pas l'allonge de KNO₃ sur l'ECS**. Mesurer la ddp pour des solutions aqueuses de NaCl ou de KCl de concentrations connues (exemple : 0.1 M, 0.05 M, 0.01 M, 0.005 M, 0.001 M).

Tracer E en fonction de $\log[\text{Cl}^-]$. On attend $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.222 \text{ V}$. A faire en préparation, la prise de point est trop longue.

L'étalonnage vise à construire la courbe $E(\log[\text{Cl}])$, afin de pouvoir ensuite y reporter lire les concentrations de solutions inconnues.

2.3 Utilisation



Dosage des ions Cl^- dans le sérum physiologique avec l'électrode d'argent fabriquée



Diluer par 10 le sérum. faire la mesure de ddp et remonter à la concentration en Cl^- (sans oublier qu'on dilué par 10).

La concentration massique théorique est de 9 g/L. Évaluer les incertitudes. Conclure sur l'efficacité de l'électrode.

Le sérum physiologique étant essentiellement de l'eau salée, il contient des ions chlorure, que l'on peut doser avec cette électrode.

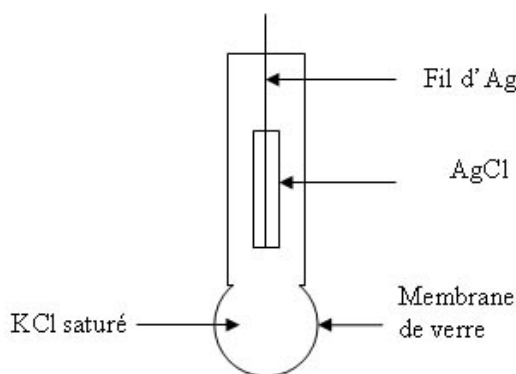
3 Cas de la pH-métrie

3.1 L'électrode de verre

L'électrode de verre mesure aussi une ddp (⚡ Fosset p754) entre une électrode (par exemple une paroi en verre) et une électrode de référence interne.

Par exemple l'électrode de référence interne peut être une électrode Ag/AgCl baignant dans une solution de KCl saturée (électrode de deuxième espèce) pour garder un potentiel de référence constant. Elle est encapsulée dans un verre spécial poreux aux ions Na^+ et Li^+ , et est recouvert en surface d'une de silice hydratée. La présence d'ions H^+ dans la solution qu'on veut étudier modifie cette couche, et par le biais des ions Li^+ et Na^+ , cette modification du potentiel de la surface externe est transmise à la face interne et donc à la solution. On a alors

$$E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}} = E^{\circ} - E_{\text{ref}} + 0.059\text{pH} \quad (10)$$



www.lachimie.fr

FIGURE 3 – Schéma de l'électrode de verre.

On peut donc mesurer indirectement la concentration des ions H^+ dans la solution étudiée, l'électrode de verre est donc une **électrode spécifique aux ions H^+** .

Il est important de calibrer le pH-mètre (ou l'électrode de verre) afin d'être sûr qu'il mesure une différence de potentiel nul quand le pH est égal à 7 (c'est le but de l'étalonnage).

Clément Cabart : "Du point de vue de la manière réelle dont ça marche, on a une membrane poreuse, entourée de solutions avec des concentrations en ions H^+ différentes (à l'intérieur, concentration fixée, à l'extérieur concentration inconnue). Cette différence de concentration va entraîner l'existence d'un potentiel de membrane. C'est ce potentiel de membrane que l'on va mesurer en réalité.

3.2 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^+ . Ainsi, même un pH-mètre parfaitement calibré va avoir des soucis à déterminer la concentration d'une solution de soude assez concentrée, car l'effet des ions sodium va se voir sur la mesure. On a donc deux erreurs courantes sur l'électrode de verre :

- Erreur alcaline

À pH élevé, la très faible activité des ions H^+ autorise les autres cations de la solution, considérés jusqu'ici comme spectateurs, à participer aux échanges à la surface de la membrane, faussant ainsi la valeur du potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de l'électrode, et donc la lecture du pH. C'est vrai pour Na^+ , souvent présent lorsqu'on travaille avec la soude, et dont l'activité ne peut plus être négligée à partir de $pH \simeq 12$. Attention également à la présence de Li^+ dont les dimensions sont plus proches de celles de H^+ et qui en fait un ion particulièrement perturbateur.

- Erreur acide

En dessous de $pH = 0,5$ on constate que la valeur de la mesure est trop élevée. L'origine de cette erreur, qui n'est pas facilement reproductible, est encore mal cernée.



On plonge un pH-mètre correctement étalonné dans une solution de soude à 0.1 mol/L, et on trouve $pH = 12$ au lieu de 13 !

4 Le cas de la conductimétrie

Pour la conductimétrie, on utilise une électrode sensible à toutes les espèces ioniques en solution dans l'électrolyte.

La valeur de la conductance G d'une solution ionique dépend de la nature de la solution, ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure mais aussi du type d'anions et de cations contenus dans la solution. Elle peut être déterminée par la relation

$$G = \frac{\sigma \cdot S}{l}$$

avec G en Siemens (S), S en mètres carrés, l en mètres et σ en siemens par mètre.

Cette conductance est :

- proportionnelle à la surface S des électrodes de la cellule de mesure (également appelée cellule de conductimétrie) ;
- inversement proportionnelle à la distance l entre les deux électrodes.

Par ailleurs, la conductance est l'inverse de la résistance : $G = \frac{1}{R}$ avec G en siemens et R en Ohm.

On peut donc à l'aide d'une simple cellule, d'un générateur de tension U et d'un ampèremètre branché en série, déduire la conductance à l'aide de la loi d'Ohm : $U = R \cdot I = \frac{I}{G}$ avec U en volts, R en ohms, I en ampères et G en siemens. On peut aussi écrire : $G = \frac{I}{U}$.

On appelle σ la conductivité de la solution. Cette grandeur est caractéristique de la solution. Elle dépend :

- de la concentration des ions ;
- de la nature de la solution ionique ;
- de la température de la solution.

Un conductimètre, préalablement étalonné, permet d'afficher directement la valeur de la conductivité σ de la solution.

En effet on a les égalités suivantes :

$$G = \sigma \cdot k \text{ avec } k = S/l \text{ soit } G = \sigma \cdot \frac{S}{l}$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{G}{k} = \frac{G \cdot l}{S}$$

Avec :

- G la conductance (en S) ;
- σ la conductivité de l'électrolyte (en S/m) ;
- k la constante de cellule (en m^{-1}) ;
- S l'aire des plaques du conductimètre immergées dans la solution (en m^2).
- l la distance entre ces deux plaques (en m) ;

Attention :

Selon les constructeurs, la constante de cellule peut être exprimée de la manière suivante $k = l/S$, la relation devient alors : $\sigma = Gk$.

Il est donc très important de se renseigner auprès du constructeur afin de connaître l'unité de k (m ou m^{-1}) pour appliquer la bonne formule.

Conclusion

Les capteurs électrochimiques, c'est cool mais il faut les étalonner.

Ouverture : sondes lambda (*oxygen sensor* ou *lambda sensor* en anglais) https://en.wikipedia.org/wiki/Oxygen_sensor