

# LC10 - Capteurs électrochimiques (Lycée)

Clément (de la Salle et Colléaux)

17 juin 2020

## Niveau : Lycée

## Bibliographie

↗ <i>J'intègre MPSI-PTSI</i> , Fosset	Des trucs
↗ <b>Porteu</b>	Des trucs
↗ <i>Redox</i> , Cachau-Heirillat	Des trucs
↗ <i>Techniques expérimentales en chimie</i> , Clede	Extrait sur site
↗ <b>Atkins</b>	
↗ vidéo Daniell	
↗ vidéo électrode de verre	

## Prérequis

- Réactions d'oxydo-réduction
- Pile Daniell
- Notion d'électrode
- Activités

## Expériences

- ☞ Pleins de trucs autour de Ag / AgCl

## Table des matières

Table des matières	1
<b>1 Une pile comme capteur</b>	<b>2</b>
1.1 Relation de Nernst . . . . .	2
1.2 Les électrodes de références . . . . .	3
1.3 Types d'électrodes . . . . .	4
<b>2 Mesure d'une concentration spécifique</b>	<b>5</b>
2.1 Création d'une électrode spécifique . . . . .	5
2.2 Étalonnage . . . . .	6
2.3 Utilisation . . . . .	6
2.4 Limites . . . . .	6

## Programme

???

## Introduction

Au vu du titre de la leçon, de la filière STL et des retours du jury, il faut attaquer cette leçon d'un point de vue instrumentation en insistant sur le côté **capteur**, on fait pas juste de l'oxydo-réduction.

On rappelle du coup la définition de capteur

Définition : Capteur
Un <b>capteur</b> transforme une grandeur physique ou chimique inconnue en une grandeur mesurable, de préférence électrique (pour être traitée par ordinateur), comme une tension.

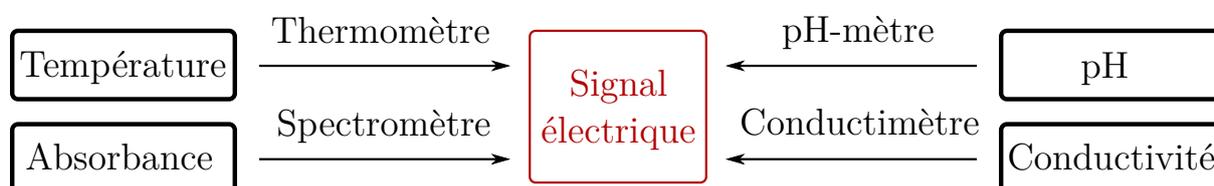


FIGURE 1 – Exemples de différents capteurs utilisés en chimie

Ici, on traitera les capteurs électrochimiques, ie les capteurs qui vont transformer une propriété chimique en signal électrique. En particulier, on ne traitera que les capteurs potentiométriques (qui mesurent une différence de potentiel) et non pas des capteurs conductimétriques par exemple.

## 1 Une pile comme capteur

### Manip' : Pile Daniell

↪ *JFLM 1, p.190*

On monte une pile Daniell avec deux plaques, deux béchers, et un pont salin. On montre un effet : quand on change la concentration en ions d'un des béchers (en changeant de bécher tyiquement), la différence de potentiel mesurée change. On a donc bien un capteur électrochimique (on pourrait aussi regarder l'influence de la température mais c'est secondaire et on va pas utiliser la pile en thermomètre.)

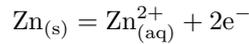
### 1.1 Relation de Nernst

#### Motivation

Commencer par présenter la pile et expliquer ce que l'on veut mesurer (concentrations) et ce que l'on peut mesurer (différence de potentiel). La compréhension d'un capteur passe par l'établissement du lien entre ces deux quantités.

Comme la pile Daniell est en pré-requis on peut aller vite dessus. On a les deux demi-équations d'oxydo-réduction :

- À l'anode, il y a l'oxydation du Zinc :



équation dans laquelle le réducteur Zn s'oxyde en l'oxydant  $\text{Zn}^{2+}$ .

On peut associer à cette électrode un potentiel  $E$ , dit potentiel d'électrode et exprimé par la **formule de NERNST** :

$$E_a = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}_s}}$$

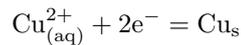
$$E_a = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^{\circ}}$$

$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$  est le potentiel standard du couple Zn/ $\text{Zn}^{2+}$ ,  $R$  est la constante des GP,  $T$  la température et  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons) et le 2 représente les deux électrons échangés. Le cas est ici intéressant car le réducteur est sous forme solide et donc est d'activité 1. Le potentiel ne dépend donc que de la concentration en ion  $\text{Zn}^{2+}$ , ce qui confirme l'expérience.

À température ambiante ( $25^{\circ}$ ), on peut simplifier l'expression en utilisant  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0.059$  (V) :

$$E_a = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^{\circ}}$$

- À la cathode il y a la réduction du Cuivre II :



On peut aussi associer un potentiel à cette électrode :

$$E_c = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^{\circ}}$$

Les potentiels d'électrodes dépendent bien des concentrations en ions mais on ne peut pas mesurer un potentiel seul..il faut mesurer une différence de potentiel, ie une tension ! Vous le savez, dans une pile, l'électrode de potentiel maximum est la cathode donc pour définir une différence de potentiel  $U$  positive on pose  $U = E_c - E_a$ . On obtient :

$$U = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Ainsi, la différence de potentiel que l'on mesure dépend bel et bien des concentrations et on peut dès lors penser à utiliser la mesure de  $U$  comme mesure de concentration.

**Mais comment connaître simultanément les deux concentrations ? On voit bien qu'on est obligés de connaître l'une pour déduire l'autre... Ce problème va être résolu par les électrodes dites **de référence**.**

## 1.2 Les électrodes de références

🔗 *J'intègre, p.538*

Donc il nous faut forcément deux électrodes. Par exemple, mettons que je veux étudier uniquement l'effet de la concentration en  $\text{Zn}^{2+}$ , il me faut une autre électrode dont je connais le potentiel et dont je suis sûr qu'il est stable. On parle d'alors d'**électrode de référence**. Pour obtenir le potentiel d'électrode qui m'intéresse, je n'ai qu'à soustraire le potentiel de l'électrode de référence à la tension mesurée.

### Définition : Électrode de référence

Électrode dont le potentiel est fixé et connu. La tension entre une électrode de travail et une électrode de référence nous donne alors le potentiel de l'électrode de travail.

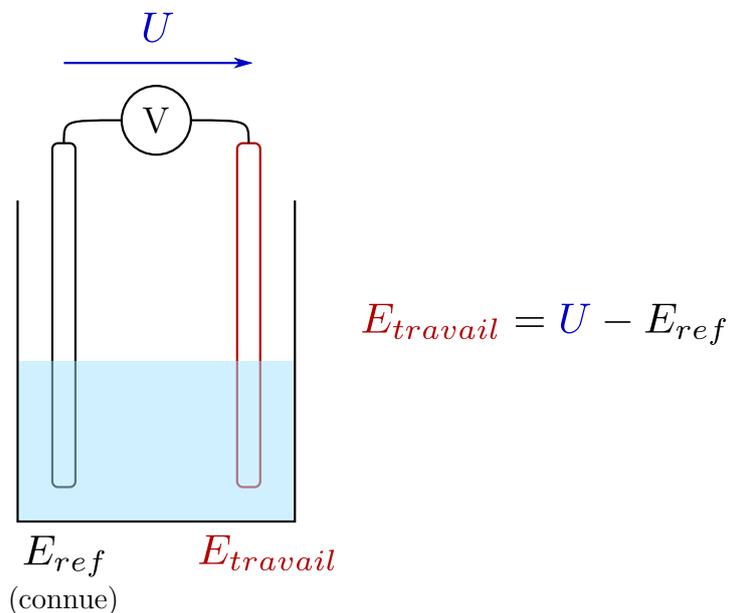


FIGURE 1.1 – Principe de l'électrode de référence

Reste alors à décrire ces différentes électrodes de référence :

- l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH), de potentiel fixé par convention à 0V.
- l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH), de potentiel 6 103 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 rencontrée en TP, a un potentiel de 0.24V/ESH à 25 C.
- l'électrode d'Argent met en jeu le couple Ag/AgCl(s) avec une concentration en ion chlorure fixée.

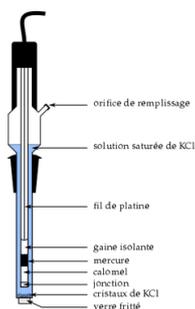


FIGURE 1.2 – Schéma d'une ECS - Wikipédia

## 1.3 Types d'électrodes

➤ Chimie tout-en-un PCSI p.954

### But

Cette partie n'a pas pour but d'être présentée (pas au programme), mais sert juste de mémo.

Il existe trois types d'électrodes :

**Première espèce** Soit métallique, soit à gaz. Une espèce en solution en contact avec un métal associé (ex :  $\text{Ag}_{(s)}/\text{Ag}^+_{(aq)}$ ) ou bien un gaz (ex :  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ou  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ) sur un métal inerte (platine souvent).

**Deuxième espèce** Demi-pile faisant intervenir la succession suivante : métal/composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode/solution contenant l'anion du précipité. Exemples : électrode au calomel saturé ( $\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$ ) ou électrode au chlorure d'argent ( $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$ )

**Troisième espèce** Métal inerte trempant dans une solution contenant les deux formes (oxydée et réduite) du couple. Exemple : Électrode de platine (utilisée en TP) qui trempe dans  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ .

## 2 Mesure d'une concentration spécifique

### 2.1 Création d'une électrode spécifique

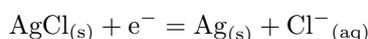
Pour illustrer le propos, on va créer une électrode spécifique aux ions chlorure : l'électrode Ag / AgCl.

#### Manip' : Création capteur

✚ *Porteu p.172*

Faire ça pendant la préparation (bien agiter!) et montrer le dépôt sur la plaque en live.

On vient de créer une électrode qui met en contact l'argent solide et le précipité de chlorure d'argent.



Ainsi le potentiel mesuré nous renseignera sur la concentration en ions chlorures :

$$E - E_{ref} = E^\circ - E_{ref} + 0.06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Il s'agit bien d'une électrode spécifique, car il n'y a qu'une seule espèce capable de modifier le potentiel mesuré.

#### Définition : Électrode spécifique

Électrode dont le potentiel n'est sensible qu'à la concentration d'une seule espèce.

#### Électrode de verre

✚ *Fosset p.404*

On peut citer une autre électrode très couramment utilisée : l'électrode de verre spécifique aux ions  $\text{H}^+$  et donc utile dans la mesure d'un pH. Cette électrode renvoie une tension affine du pH, et il faut absolument l'étalonner !

$$U = a + b\text{pH}$$

L'électrode de verre est une électrode combinée : constituée d'une électrode de référence Ag / AgCl dans 0.1 M de HCl (attention ici elle sert bien de référence ! pas

comme dans l'électrode tout juste créée!), et d'une électrode de mesure, entourée d'une paroi poreuse ne laissant passer que les ions  $H^+$ . La différence de potentiel est alors liée au pH comme écrit précédemment.

| *Techniquement une mesure de  $E$  nous donne directement la concentration mais il faudrait connaître précisément  $E^\circ$  et  $E_{ref}$  ce qui est relou... D'autant plus que le 0.06 peut changer avec la température!*

## 2.2 Étalonnage

L'étalonnage permet d'être plus souple sur la mesure, mais l'inconvénient c'est qu'il faut ré-étalonner à chaque fois...

### Manip' : Étalonnage

🚩 *Porteu p.172*

Avec une l'électrode réalisée et rincée ainsi qu'une ECS (ATTENTION à foutre la ralonge de  $KNO_3$  ou  $NH_4NO_3$ !!!). Mesurer la ddp pour différentes solutions de NaCl ou KCl de concentrations variées. Faire un point devant le jury ébahis.

| *Et voilà, reste plus qu'à l'utiliser!*

## 2.3 Utilisation

### Manip' : Dosage d'un sérum physiologique

Une méthode dans le 🚩 *Cachau p.404* mais là c'est plus simple : il s'agit juste de poser un point sur notre courbe. Diluer le sérum si besoin. Comparer à la concentration massique attendue (généralement  $9\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en prenant en compte les incertitudes.

## 2.4 Limites

🚩 *Techniques expérimentales p.63*

🚩 *Atkins p.239*

### Manip' : Limites de l'électrode de verre

Mesure du pH d'une solution de soude à 0.1 M puis renouvellement en ajoutant une spatule de chlorure de lithium

$$\text{pH}_1 = 12.6$$

$$\text{pH}_2 = 11.8$$

$$\text{pH}_{th} = 13$$

Déjà la première mesure met en évidence que l'électrode est également légèrement sensible aux ions  $Na^+$ , ce qui la rend inutilisable pour de la soude trop concentrée! La deuxième illustre également une dépendance en ions  $Li^+$  :

$$U = a + b\text{pH} + c \log[Na^+] + d \log[Li^+]$$

Pour avoir une bonne spécificité, il faut que

$$b\text{pH} \gg c \log[\text{Na}^+] + d \log[\text{Li}^+]$$

## Bonus

### Capteur ampérométrique :

Voir ici. Le capteur ampérométrique est un capteur à cellule fermée. L'ensemble de mesure est séparé de l'eau analysée par une membrane spéciale. Le chlore diffuse à travers la membrane et est réduit à la cathode. Cette réaction induit un courant électrique proportionnel à la concentration en chlore. Cette mesure peut-être perturbée par des produits contenant des composés tensioactifs.

### Mesure de pH par conductimétrie :

<https://youtu.be/P1wRXT12L3I?t=229>

**Autre électrode de ref :** Électrode au sulfate de mercure ESM + Électrode normale à hydrogène ENH

### ESH impossible :

À part le fait que ce serait ultra galère à créer, une concentration de 1 M s'éloigne de la solution parfaitement diluée.

**Différentes espèces d'électrode :** *☛ Fosset p.538*

## Commentaires

### Aspect didactique :

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

### Aspect pédagogique :

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. Je rappelle qu'un tableau propre, lisible, sans faute d'orthographe et avec les lignes (à peu près) droites fait partie du minimum exigible des candidats...

## Questions

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

Autres exemples d'électrodes spécifiques ?

Rôle de l'allonge sur l'ECS ?

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

Les élèves du lycée utilisent-t-ils d'autres capteurs électrochimiques que ceux vus en cours de chimie ?  
Oui, les sondes à oxygène ou à CO<sub>2</sub> des TP de SVT

Qu'est-ce qu'un capteur ampérométrique ?

Quelle est l'incertitude de mesure de concentration [H<sup>+</sup>] 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<sup>+</sup> ?

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<sup>0</sup> ? 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<sup>-</sup> ont une bien plus grande conductivité que les autres ions ? Pourriez-vous l'expliquer à un élève ?

Différentes espèces des électrodes ? Voir Fosset p946

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

Démonstration de la relation de Nernst ?

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

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

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

Ici, de l'agar-agar imbibé de  $\text{KNO}_3$

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  $\text{H}^+$  à 1mol/L se comportant comme infiniment diluée, dans laquelle on fait buller du  $\text{H}_2$  à 1bar, en contact avec un fil de Pt. L'hypothèse infiniment dilué vs 1mol/L rend automatiquement impossible sa fabrication. Cependant, si on élimine le côté dilué, on fait une ENH, dont le potentiel est d'environ 6mV/ESH.

**L'ECS, elle est accessible en lycée ? Pourquoi on ne prend pas une solution saturée ? Ce serait plus facile non ?** Vu qu'il y a du mercure dedans, elle est de moins en moins utilisée. À la place, il utilise une électrode d'argent. Cependant, dans le reste de la leçon, l'électrode d'argent est utilisée pour moi comme un capteur d'ions chlorure, et je ne souhaite pas avoir de confusion avec l'électrode d'argent "référence", c'est pour cela que je n'en parle pas. Dans une électrode d'argent référence, on met du KCl à 3mol/L pour fixer la concentration en chlorure. Parce que le précipité d'AgCl peut donner un complexe si la concentration en  $\text{Cl}^-$  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  $\text{C}_0$  qui rendent la formule homogène.

**Dans l'électrode de verre, tu as écrit  $E = E_0 - 0.059\text{pH}$ , 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  $\text{pH}=7$ , et la membrane va avoir une certaine accumulation d'ions  $\text{H}^+$  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.