

CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Biblio :

Les cours de Paul Arnaud : pour comprendre un peu les potentiels.

: pour le dosage de l'eau saint yore.

(« théorie » de ce dosage mieux expliquée dans le Hprépa PCSI)

Hprepa PCSI : pour les différentes électrodes (ECS, ESH) : (mais attention, la définition de électrode de première/deuxième/troisième espèce n'y est pas correcte)

NB : cette leçon s'inscrit dans le programme de STL spécialité physique chimie de laboratoire (mais il n'existe pas de bouquin... On peut trouver le programme officiel sur :

http://www.education.gouv.fr/pid25535/bulletin_officiel.html?cid_bo=57629)

Niveau : Terminale

Prérequis :

- Oxydo-réduction : couple redox, piles, électrolyse
- pH
- équilibre de précipitation

Questions (+piste de réponses)

Pourquoi la solution de Cu^{2+} est-elle bleue ?

- c'est la couleur du complexe $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$

Démonstration de l'équation de Nernst ?

- démonstration dans « les cours de Paul Arnaud » chapitre Redox.

Pourquoi l'activité d'un solide vaut-elle 1 ?

- parce qu'il est seul dans sa phase.

Est-ce que pour l'ESH, $E = E^\circ$?

- non, car à une telle concentration l'activité est différente de la concentration (le modèle de molécules indépendantes n'est plus valable). On a $a = \gamma \cdot \text{concentration}$ ($\gamma = 1$ si très dilué) (commentaire: du coup dans la leçon parler plutôt de l'Électrode Normale Hydrogène que de l'ESH)

Peut-on utiliser tout le temps l'électrode au calomel saturé ECS ?

- non : par exemple si on a des ions Ag^+ dans la solution il faut absolument protéger l'électrode par un capuchon (qui permet l'égalité des potentiels des solutions inter et extra capuchon mais qui ne laisse pas passer les ions Ag^+ qui précipiterait avec les Cl^- de l'électrode). (autre contre exemple?)

Diagramme $I = f(E)$ pour une électrode de référence ?

- a priori une électrode « parfaite » aurait un E constant quelque soit I .

Incertitudes lors du dosage... ?

- regarder la verrerie etc...

Comment faire une solution tampon ?

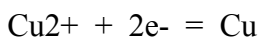
- mélange équi-molaire d'un acide et d'une base conjugués faibles (d'autres solutions je crois)

Intro : Electrochimie = étude des phénomènes qui couplent chimie et électricité. Par exemple mesure de conductance ? Non car le circuit électrique n'est pas un élément actif d'une réaction électrochimique. Par contre pile, électrolyse oui.

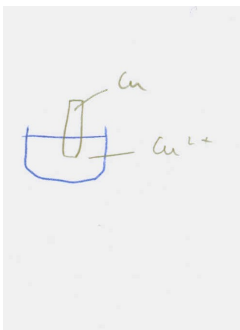
Les capteurs potentiométriques utilisent ce couplage pour, en mesurant une grandeur électrique, en déduire une grandeur chimique.

Principe du capteur potentiométrique

1-Demi-Pile, potentiel de Nernst



Apparition d'une ddp entre l'électrode et la solution, qui suit la loi de Nernst :



$$\underbrace{V_{\text{mét}} - V_{\text{sol}}}_{\substack{= E_{\text{électrode}} \\ = \text{potentiel d'électrode}}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

=> lien entre données chimiques ([Cu²⁺]) et donnée électrique : E(électrode).
Un capteur potentiométrique mesure ce E et remonte ainsi à [Cu²⁺].

De manière générale on a la formule de Nernst pour tout couple ox/red [formule, définitions activité..]

Mais : on ne peut pas mesurer ddp entre un métal et un liquide...

2-Nécessité d'une autre électrode

On prend donc une autre électrode avec un autre couple redox, avec concentration connue. Donc $V(\text{métal2}) - V(\text{solution2}) = E(\text{électrode2})$ (via Nernst)

On mesure $V(\text{métal1}) - V(\text{métal2}) = (E(\text{électrode1}) + V(\text{solution1})) - (E(\text{électrode2}) - V(\text{solution2}))$

On s'arrange pour « faire disparaître » $V_{\text{sol1}} - V_{\text{sol2}} \Rightarrow$ par exemple par un pont salin. D'où $V(\text{métal1}) - V(\text{métal2}) = E(\text{elec1}) - E(\text{elec2})$

Comme on connaît $E(\text{elec2})$, on mesure directement $E(\text{elec1})$.

Par exemple : ici on va mesurer à l'aide d'une électrode de zinc :

On mesure $E - E(\text{zinc}) = \dots$
Or on sait que $E(\text{zinc}) = \dots$ (à mesurer en préparation)
Donc $E = \dots$
Donc $c = \dots \text{ mol/L}$



Mais : comment a t'on fait pour mesurer $E(\text{zinc})$?
Besoin d'une référence arbitraire : on choisit $E^\circ(\text{H}_2/\text{H})=0$. D'où.

3-Lien avec évolution spontanée

Schéma électrique équivalent : on a un i dont le signe est fixé, on connaît donc le sens du trajet des électrons et le sens d'évolution du système.

Exemple : on vérifie le sens du courant mesuré pour la pile composé de l'électrode de Cu/ de Zn.

De manière générale, on a la règle du gamma :

CCL : capteur potentiométrique = {2électrode + un voltmètre}

II- Réalisation pratique des électrodes

1. Choix des élect.

$$U = E_{\text{électrode de mes.}} - E_{\text{élect. de ref.}}$$

Pour mesurer un potentiel il faut :

- que l'élect. de ref ait un pot connu
- que l'élect. choisir l'élect. de mesure en fonct° du couple.

2. Exemples d'élect. de ref.

a.ESH.

$$E = \underbrace{E^{\circ}(\text{H}_2/\text{H}^+)}_{=0 \text{ par convention}} + \underbrace{0,03 \log [\text{H}^+]^2}_{=0 \text{ par construction}}$$

b. ESC



$$E = \underbrace{E^{\circ}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}_{\text{tableau} = 0,244 \text{ V}} + \underbrace{0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}}_{= \text{conste par construction}} = 0,244 \text{ V.}$$

3/ Exemples de choix d'électrodes de mesure (partie conseillée par la correctrice)

Prendre plusieurs solutions (Cu^{2+} , $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, ...) et choisir en direct quelle pièce de métal on utilise pour compléter l'électrode.

III- Applications

1- pH mètre

Schéma qui explique le fonctionnement.

Nécessité de prise de 2 mesures pour l'étalonnage (car on a $E = a \cdot \text{pH} + b$, donc 2 inconnues)

Mesure du pH de produits de la vie quotidienne (vin, eau de javel) au pH mètre et au papier pH.

Comparaison: plus grande précision pour le pH mètre.

2- Suivi d'un dosage par potentiométrie

Dosage de l'eau St Yore par une solution d' Ag^+ .

Expliqué page .. du ..

Au tableau : L'équivalence se manifeste par un saut dans le potentiel.