

LC11 : Capteurs électrochimiques

Programme de Terminale STL option Sciences Physiques et Chimiques de Laboratoire (SPCL)

Capteurs électrochimiques

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|--|---|
| <p>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.</p> | <ul style="list-style-type: none">- 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. |
| <p>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.</p> | <ul style="list-style-type: none">- 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. |

Table des matières

| | |
|--|-------------------------------------|
| Prérequis | 2 |
| Intro | 2 |
| I. Comment fonctionne un capteur potentiométrique ? | 2 |
| 1. Une grandeur incontournable : le potentiel d'électrode $E_{ox/red}$ | 2 |
| 2. Comment mesurer un potentiel d'électrode $E_{ox/red}$? | 3 |
| 3. Les différents types d'électrodes | 3 |
| a) L'électrode de 1 ^{ère} espèce | 3 |
| b) L'électrode de 2 nd e espèce | 3 |
| c) L'électrode de 3 ^{ème} espèce | 4 |
| d) Pour résumer | 4 |
| 4. Facteurs qui influent sur le potentiel d'électrode | 4 |
| II. A quoi sert un capteur électrochimique ? | 4 |
| 1. Retour sur la constante d'équilibre K | 4 |
| 2. Retrouver un produit de solubilité K_s | 4 |
| 3. Mesurer un pH | 4 |
| Conclusion | Error! Bookmark not defined. |
| Bibliographie | 5 |
| Précautions produits chimiques | 6 |
| Transparents | 7 |

Prérequis

- couples d'oxydoréduction
- piles
- pH
- précipitation
- complexation
- transformation spontanée et évolution d'un système vers un état d'équilibre

Intro

Electrochimie = ensemble des phénomènes qui couplent chimie et électricité →
potentiométrie, pH-métrie

I. Comment fonctionne un capteur potentiométrique ?

Il y a un transfert d'électron dû à des réactions d'oxydoréduction.

1. Une grandeur incontournable : le potentiel d'électrode $E_{ox/red}$

Demi-pile : bécher avec Cu^{2+} et lame de cuivre

$$\text{Relation de Nernst : } E_{ox/red} = V_{\text{m\u00e9tal}} - V_{\text{solution}} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}\right)$$

avec :

$a_{ox}=[ox]$ si solut\u00e9, $a_{ox}=1$ si solide (vrai si seul en phase solide) et $a_{ox}=p_{ox}$ si gaz (pression partielle)

$E_{ox/red}$: potentiel d'\u00e9lectrode du couple oxydant/r\u00e9ducteur

$E_{ox/red}^0$: potentiel standard du couple oxydant/r\u00e9ducteur (grandeur tabul\u00e9e \u00e0 25\u00b0C et pH=0)

$$\text{Ici : } E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu(s)} - E_{\text{solution}} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{c^0}\right)$$

Probl\u00e8mes :

- on ne peut pas mesurer ddp entre un m\u00e9tal et un liquide : on a besoin d'une autre \u00e9lectrode
- le potentiel n'est pas une grandeur absolue : on a besoin de r\u00e9f\u00e9rences

2. Comment mesurer un potentiel d'\u00e9lectrode $E_{ox/red}$?

On cr\u00e9e une pile \u00e0 l'aide de deux demi-piles.

Deux \u00e9lectrodes : la cathode et l'anode

Le circuit \u00e9lectrique est ferm\u00e9 \u2192 passage d'un courant dans le r\u00e9cepteur

Force \u00e9lectromotrice (f\u00e9m) :

$$e = E_+ - E_- \quad (\text{ici on a toujours } e > 0)$$

Introduction d'une r\u00e9f\u00e9rence :

ESH hypoth\u00e9tique et **ENH** peu pratique : on utilise une **ECS**

(d\u00e9tailler les trois)

3. Les diff\u00e9rents types d'\u00e9lectrodes

a) L'\u00e9lectrode de 1\u00e8re esp\u00e8ce

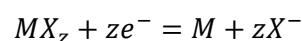
C'est un m\u00e9tal M en contact avec l'un de ses ions M^{z+} formant la pile M^{z+}/M

$$E_{M^{z+}/M} = V_{\text{m\u00e9tal}} - V_{\text{solution}} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[M^{z+}]}{c^0}\right)$$

La ddp d\u00e9pend de la concentration des ions M^{z+} en solution

b) L'\u00e9lectrode de 2\u00e8de esp\u00e8ce

C'est un m\u00e9tal M en contact avec un compos\u00e9 ionique peu soluble contenant l'un de ses ions : on forme la demi-pile $M_xA_y(s)/M$

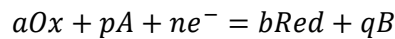


$$E_{MX_z/M} = V_{\text{m\u00e9tal}} - V_{\text{solution}} = E_{MX_z/M}^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[X^-]}{c^0}\right)$$

La ddp d\u00e9pend de la concentration de l'anion du sel pr\u00e9sent en solution.

c) L'électrode de 3^{ème} espèce

C'est un métal inerte (le platine en général) plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple :



La ddp dépend des concentrations des différentes espèces présentes en solution

d) Pour résumer

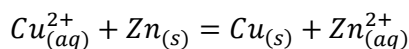
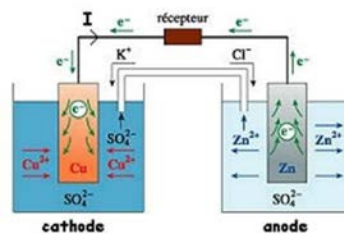
Nécessité d'une électrode indicatrice+ d'une référence dont le potentiel est connu.

La fonction de l'électrode de référence est de fournir un potentiel constant permettant de mesurer les variations dues à l'électrode indicatrice.

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

4. Facteurs qui influent sur le potentiel d'électrode

Expérience n°1 : réalisation et étude de la pile Daniell



Différentes concentrations de Cu et de Zn -> voir évolution de la fém

Idem pour précipitation avec la soude -> donne Cu(OH)₂(s)

II. A quoi sert un capteur électrochimique ?

1. Retour sur la constante d'équilibre K

Calcul à partir de la relation de Nernst pour 2 couples

Echelle de potentiels standards

2. Retrouver un produit de solubilité K_s

Expérience n°2 : détermination du produit de solubilité K_s de AgCl par potentiométrie

Dosage d'éléments en solution

Ne pas oublier le manchon protecteur d'ECS!

(Faire le lien avec le dosage des ions chlorures dans eau minérale-> contrôle qualité)

3. Mesurer un pH

Expérience n°3 : titrage de l'acide oxalique par la soude (suivi par pH-métrie)

Principe

Etalonnage

Manip+résultats

Comparaison avec conductimétrie → limites de l'électrode

Bibliographie

Paul Arnaud - *Chimie Physique*

Cachau - *Red-Ox*

Fosset

Sarrazin

Questions

- *démo de la relation de Nernst ?*

Voir *Chimie Physique* de Paul Arnaud)

- *différence ESH/ENH ?*

ESH hypothétique, ENH possible en pratique mais attention : $\text{pH} \neq 0$

- *quels sont les autres termes à prendre en compte dans la fém ?*

Chute ohmique, potentiel de jonction, surtensions

- *pouvez-vous tracer le graphe $i=f(E)$? Comment évolue la fém avec les surtensions ?*

Elle diminue

- *quels problèmes peut-on avoir si on ne protège pas l'ECS ?*

Précipitation de AgCl à l'intérieur de l'électrode

- *à quoi peuvent être dû l'écart de valeur de K_s avec la valeur tabulée ?*

Température, coefficients d'activité à prendre en compte

- *comment savoir si l'électrode de verre est combinée ou non ?*

Il y a un petit trou pour remplir la référence avec une solution de KCl saturée

- *formule de l'acide oxalique ? Pourquoi les $\text{p}K_a$ sont proches ?*

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ → deux H peuvent partir. Il y a une liaison intramoléculaire qui stabilise la base conjuguée donc c'est un acide fort.

- *comment voir sur la courbe que c'est un acide fort ?*

Le départ est plat

- *et s'il y a un saut au départ ?*

C'est un acide faible

- *comment fonctionne le papier pH ?*

Papier imbibé d'un indicateur universel (mélange d'indicateurs)

Commentaires

Dans l'équation de Nernst du départ mettre des H^+ et c^0 car c'est niveau lycée, il faut être très méticuleux !

Parler de l'alternative au mercure (plus d'ECS mais des électrodes AgCl/Ag)

A la place de la manip avec la pile Daniell plutôt faire une expérience pour démontrer l'équation de Nernst

Précautions produits chimiques

- Nitrate d'argent :
 - Nocif et Corrosif : provoque des brûlures, irrite les yeux, les voies respiratoires et la peau.
 - Additionné à un hydroxyde d'un métal alcalin il peut donner du nitruure d'argent qui est très instable (explosif).

- Acide oxalique :
 - Nocif : nocif par contact avec la peau et par ingestion, éviter le contact avec la peau et les yeux.
 - L'acide oxalique, sous forme de poussières en suspension dans l'atmosphère, peut être à l'origine d'incendies et d'explosions.
 - Eviter tout rejet d'acide oxalique aux égouts.

- Nitrate de Potassium :
 - Comburant : Très réactifs => explosions.
 - Peut causer une irritation des voies respiratoires, voire convulsions, tachycardie, dyspnée,... Risque moyen pour la peau, irritation possible des yeux et nausées, vomissements et diarrhée en cas d'ingestion.

- Chlorure de Potassium :
 - Produit non considéré comme dangereux.

- Hydroxyde de sodium :
 - Corrosif : provoque de graves brûlures, en cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment avec de l'eau. **Porter des gants et des lunettes.**

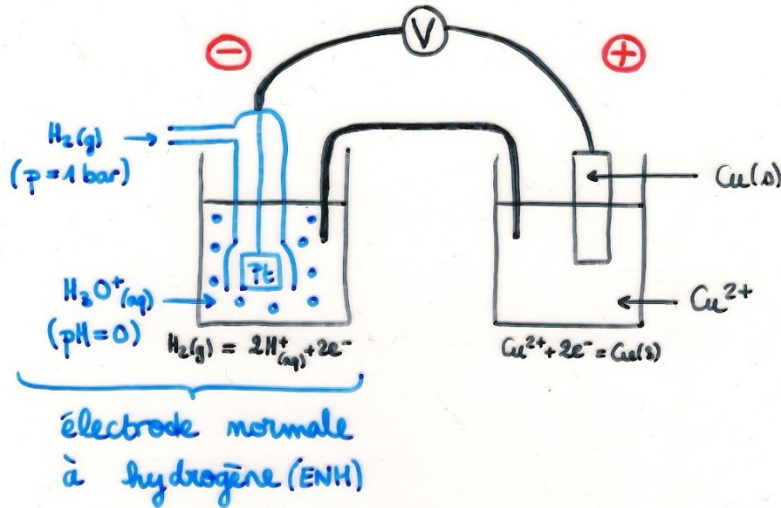
- Sulfate de Cuivre :
 - Dangereux pour l'environnement et nocif : nocif en cas d'ingestion, irritant pour les yeux et la peau. Très toxique pour les organismes aquatiques. Ne pas respirer les poussières.

- Sulfate de Zinc :
 - Dangereux pour l'environnement et nocif : nocif en cas d'ingestion, irritant pour les yeux et la peau. Très toxique pour les organismes aquatiques. Ne pas respirer les poussières.

- Porter lunettes

2. Comment mesurer le potentiel d'électrode ?

ENH:

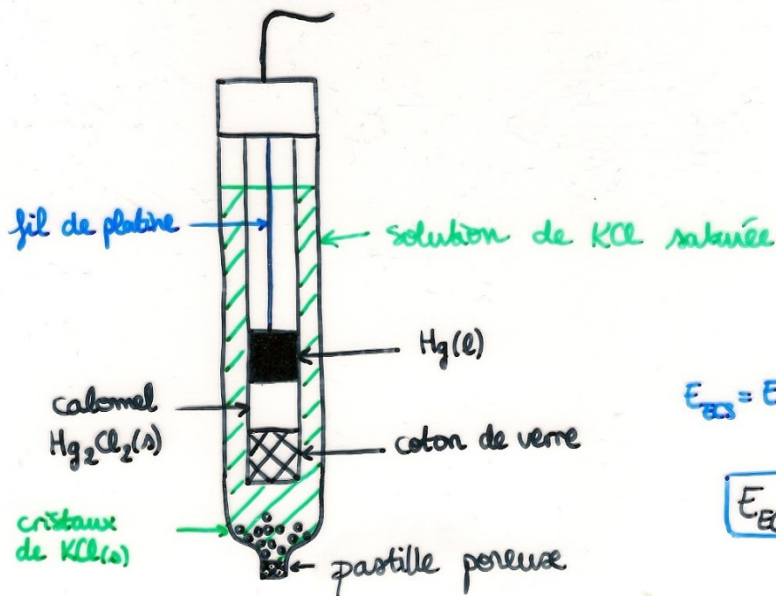


$$E_{\text{ENH}} = E_{\text{ENH}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [H_3O^+]$$

$= 0V$ par convention $= -pH = 0$

$$E_{\text{ENH}} = 0V$$

ECS: Electrode au Calomel Saturé

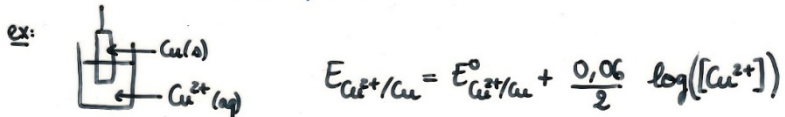
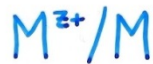


$$E_{\text{ECS}} = E_{\text{ECS}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [Cl^-]^2$$

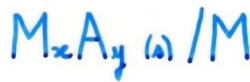
$$E_{\text{ECS}} = 0,24V$$

3. Les différents types d'électrodes

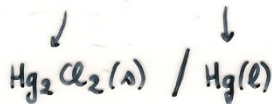
① l'électrode de 1^{ère} espèce



② l'électrode de 2^{ème} espèce



ex: ECS



$$E_{ECS} = E_{ECS}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log([Cl^-]^2)$$

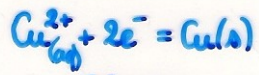
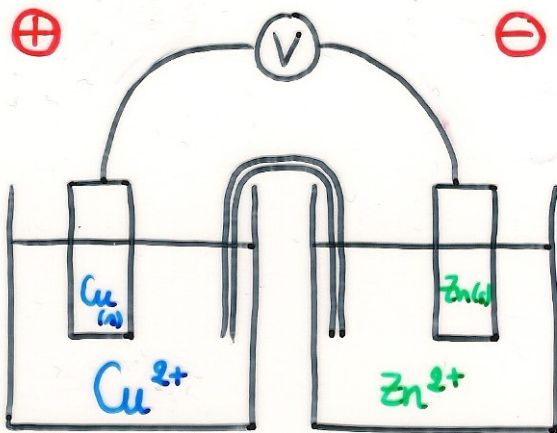
③ l'électrode de 3^{ème} espèce

Métal inerte + couple oxydant / réducteur



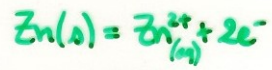
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

La pile Daniell



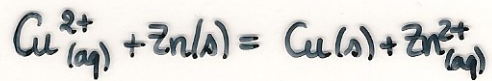
réduction

CATHODE

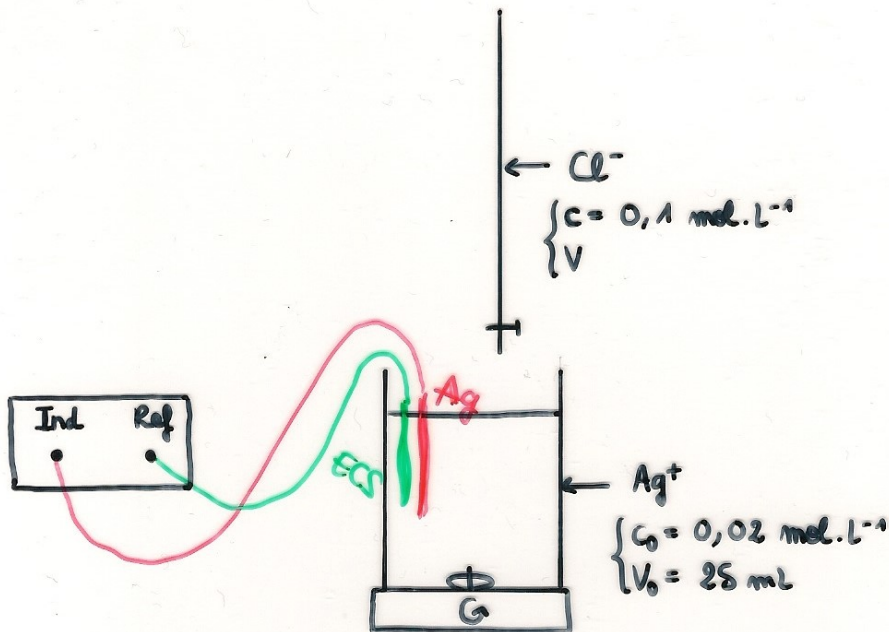


oxydation

ANODE



Détermination du produit de solubilité de AgCl



| | $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} = \text{AgCl}(s)$ | | |
|-----------|--|----------------|----------------|
| EI | $c_0 V_0$ | 0 | 0 |
| Avant Eq. | $c_0 V_0 - cV$ | ε | cV |
| Eq. | ε' | ε' | $n\varepsilon$ |
| Après Eq. | 0 | $cV - c_0 V_0$ | $n\varepsilon$ |

$$\Delta E_{\text{mes}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{ECS}}$$

$$\Delta E_{\text{mes}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] - E_{\text{ECS}} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\Delta E_{\text{mes}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log (K_s) - 0,06 \log [\text{Cl}^-] - E_{\text{ECS}}$$

$$\log (K_s) = \frac{\Delta E - E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + E_{\text{ECS}}}{0,06} + \log [\text{Cl}^-]$$

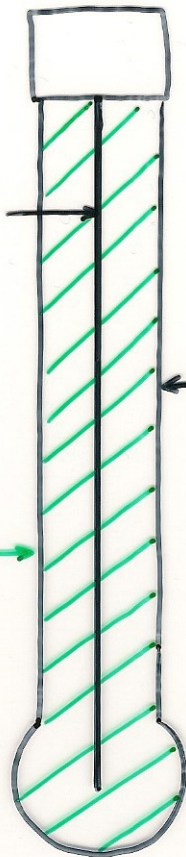
$$K_s = 10^{\frac{\Delta E - E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + E_{\text{ECS}}}{0,06} + \log [\text{Cl}^-]}$$

Electrode de verre (mesure du pH)

Electrode
 $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$
 (réf.)

= fil d'argent
+ $\text{AgCl}_{(s)}$

solution tampon
(pH = 7)



membrane de verre