

LC10 : Capteurs électrochimiques

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Titration, dosage par étalonnage
- Réaction d'oxydoréduction, couple red-ox, potentiel associé à un couple red-ox
- Loi d'Ohm

REFERENCES :

[1] Blabla

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction : Limiter la pollution est un enjeu majeur dans notre société. Cette pollution peut être la conséquence de rejets industriels ou d'accidents. Par exemple, lors de l'incendie de la cathédrale Notre Dame de Paris (ayant eu lieu le 15 avril 2019), le plomb présent dans la flèche s'est répandu dans l'air et l'eau du quartier.

Montrer le slide 2

Or, le plomb est toxique et provoque entre autres le saturnisme (intoxication aigue au plomb, douleurs abdominales, retard mental, maux de tête...). Il est donc important de mesurer et de contrôler la teneur en plomb d'une eau polluée. Dans cette leçon, nous allons présenter une manière de le faire en utilisant des capteurs électrochimiques.

Définition (capteur électrochimique) : Un **capteur électrochimique** relie la concentration d'une espèce en solution à une grandeur électrique.

I. Capteur conductimétrique

a) Conductivité électrique d'une solution

Définition (solution ionique) : Une **solution ionique** est une solution pouvant conduire le courant électrique par le déplacement d'ions dissous.

Définition (conductivité électrique d'une solution) : La **conductivité électrique d'une solution notée σ** traduit la capacité de la solution à conduire le courant électrique. Elle est exprimée en $S.m^{-1}$ ou encore en $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

b) Cellule conductimétrique

Montrer slide 3. Dire qu'une cellule conductimétrique est un ensemble constitué de 2 plaques métalliques (de surfaces S) et séparée d'une longueur l , ainsi que d'un Ohmètre.

- Ainsi la cellule conductimétrique permet de mesurer la conductance $G = \frac{1}{R}$ de l'élément de volume de la solution compris entre les deux plaques.

- Le conductimètre lui, est un appareil qui mesure la conductivité de la solution $\sigma = KG$ avec K qui est une constante caractéristique de la cellule conductimétrique considérée. En reprenant les notations du slide 3, on aurait $K = \frac{l}{S}$. Cette constante de cellule s'exprime en m^{-1} .

- On comprend alors qu'il est nécessaire d'étalonner le conductimètre avec une solution de conductivité connue (*typiquement, la notice du conductimètre fournit les valeurs des conductivités de solutions de KCl à plusieurs concentrations et sur toute une gamme de température*).

- On va maintenant présenter une petite expérience mettant en évidence le lien entre la conductivité mesurée et la concentration en ions présents dans la solution.

- Pour faire écho au fil conducteur de la leçon sur le contrôle de la teneur en plomb des eaux polluées, on choisit de travailler avec des solutions de nitrate de plomb (Pb^{2+} , $2NO_3^-$).

Explication manip : (Mise en évidence du lien entre conductivité et concentrations dans des solutions de nitrate de plomb)

- Tout est expliqué sur le slide. On mesure la conductivité de deux solutions de nitrate de plomb avec des concentrations différentes. On voit que plus la concentration en ions est élevée dans la solution et plus la conductivité est grande.

- On ajoute alors un peu de sel (Na^+ , Cl^-) dans l'une des solutions et on remarque que la conductivité augmente.

EXPERIENCE 1

Transition : Ce résultat expérimental peut être compris à l'aide de la loi de Kohlrausch.

c) Loi de Kohlrausch

- La loi de Kohlrausch nous permet de relier la conductivité des trois solutions (la troisième est celle avec le sel) à la concentration des ions présents en solution :

$$\sigma_{1/2} = \lambda_{Pb^{2+}}^0 [Pb^{2+}]_{1/2} + \lambda_{NO_3^-}^0 [NO_3^-]_{1/2} = (\lambda_{Pb^{2+}}^0 + 2\lambda_{NO_3^-}^0)C_{1/2}$$

$$\sigma_3 = \sigma_2 + \lambda_{Na^+}^0 [Na^+] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$$

Où λ_i^0 est la conductivité molaire ionique de l'espèce i (exprimée en $S.m^2.mol^{-1}$).

- Attention ! Il s'agit d'une mesure physique, les concentrations doivent alors être exprimées en $mol.m^{-3}$.

d) Application au dosage par étalonnage

- On veut doser une eau polluée par du plomb. La norme sanitaire impose que la concentration massique de plomb dans l'eau doit être inférieure à $10 \mu g.L^{-1}$.

Montrer slide 4

- Pour ce faire on mesure la conductivité de plusieurs solutions de concentrations connues en nitrate de plomb.

Explication manip : (dosage par étalonnage du plomb dans un échantillon potentiellement pollué)

- Voir slide 4

EXPERIENCE 2

- On peut alors après ajustement obtenir une loi qui relie la concentration à la conductivité mesurée. On mesure donc la conductivité de notre échantillon pour en déduire sa concentration en ions plomb (II).

- La valeur choisie ici donne une concentration de l'ordre de $C_{mes} = 2,7 \cdot 10^1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, soit de $C_{mes} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La masse molaire du plomb est de $M_{Pb} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui nous donne une concentration massique $c = C_{mes} M_{Pb} = 5,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur est bien au-dessus des normes sanitaires, l'échantillon, considéré est donc pollué.

- Evidemment, si la mesure avait été réellement faite, il aurait fallu mettre des incertitudes. Les sources d'incertitudes proviennent de des mesures de conductivité (si on suppose les concentrations bien déterminées) et se propagent sur la pente de l'ajustement linéaire.

Transition : Jusqu'à présent nous avons vu comment il était possible de relier la résistance d'un échantillon aux concentrations de certaines espèces en solution. Nous allons maintenant voir comment il est possible de relier des concentrations à des **différences de potentiels**.

II. Capteur potentiométrique

- Un capteur potentiométrique est un voltmètre qui mesure une différence de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence.

a) Définition

Définition (électrode) : Une **électrode** est un ensemble constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et d'un conducteur électrique. Le conducteur peut être, ou non, une des espèces du couple oxydant/réducteur.

- Ne pas le dire mais si question :

- On parle d'**électrode de première espèce** lorsque le métal du conducteur fait partie du couple oxydant/réducteur et qu'il est en présence d'un de ses sels en solution lui aussi faisant partie du couple oxydant/réducteur. **Exemple :** électrode de cuivre $\text{Cu}_{(s)} | \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$. La demi réaction associée au couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ est $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$.
- On parle d'**électrode de seconde espèce** lorsque le conducteur fait partie du couple oxydant/réducteur et qu'il est en contact avec un de ses composés peu soluble. **Exemple :** électrode au calomel saturée (ECS) $\text{Hg}_{(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}, \text{KCl}_{(sat)}$. La demi réaction associée au couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}$ est $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2e^- = 2\text{Hg}_{(l)} + 2\text{Cl}^-$.
- On parle d'**électrode de troisième espèce** si le métal est un composé inerte ne faisant pas partie du couple oxydant/réducteur et qu'il est en contact avec une solution contenant à la

fois l'oxydant et le réducteur. Exemple : $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$. La demi réaction associée au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est $Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$.

- On parle d'**électrode à gaz** si au moins une des espèces du couple oxydant/réducteur est sous forme gazeuse. Exemple : électrode standard à hydrogène (ESH) $Pt|H_{(aq)}^+, H_{2(g)}$. La demi réaction associée au couple $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ est $2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_{2(g)}$.

- Donner des exemples d'électrodes :

- Electrode de cuivre $Cu_{(s)}|Cu_{(aq)}^{2+}$. La demi réaction associée au couple Cu^{2+}/Cu est $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$.
- $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$. La demi réaction associée au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est $Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$.

- Il existe aussi ce qui s'appelle des **électrodes de références** :

- Electrode standard à hydrogène (ESH) $Pt|H_{(aq)}^+, H_{2(g)}$. La demi réaction associée au couple $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ est $2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_{2(g)}$. **Montrer le slide 5**. Présenter l'électrode et dire que par définition son potentiel est choisi comme étant nul : $E_{ESH} = 0 V$.
- Electrode au calomel saturée (ECS) $Hg_{(l)}|Hg_2Cl_{2(s)}, KCl_{(sat)}$. La demi réaction associée au couple $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}$ est $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- = 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$. **Montrer le slide 6**. Présenter l'électrode et dire que son potentiel respectivement à celui de l'électrode standard à hydrogène est $E_{ECS} = 0,25V$ à $25^\circ C$.

- De manière générale lorsque l'on parle de potentiel d'une électrode, il est toujours entendu par rapport au potentiel de l'électrode standard à hydrogène.

- Un capteur électrochimique mesure $\Delta E = E_{travail} - E_{réf}$.





Transition : Maintenant que nous avons introduit la notion de potentiel d'électrode, on peut se demander comment celui-ci est relié aux concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

b) Relation de Nernst

Montrer slide 7. Avec l'aide du protocole et du slide on explique que l'on regarde la variation de la valeur du potentiel de l'électrode $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$ en variant le rapport $R = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

Explication manip : (Vérification de la loi de Nernst avec l'électrode $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$)

- Voilà le protocole :

Durée : Préparation 20 min Manipulation 10 min ¹		Bibliographie : [13] [31] [29] [90]	couples Fe^{3+} / Fe^{2+} et Ag^+ / Ag	3 D.5
Prérequis Savoir : - utiliser un millivoltmètre ; - effectuer une dilution.		Objectifs - Vérifier la loi de Nernst ; - déterminer un potentiel d'électrode et un potentiel de référence.		Thème d'enseignement - Potentiels rédox - Loi de Nernst - Notion d'électrode
Matériel fiole jaugée de 100 mL 1 erlen de 150 mL 2 bécher de 150 mL 1 burette, 25 mL agitateur magnétique, barreau aimanté millivoltmètre électronique électrode de platine et d'argent électrode au calomel saturée, ECS, (avec allonge de protection pour l'étude du couple Ag^+ / Ag) pipette de 10 et 5 mL		Réactifs $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, 6 H_2O , sel de MOHR ~ 0,4 g $Fe^{III}(NH_4)(SO_4)_2$ 12 H_2O , alun ferrique ammoniacal, ~ 0,5 g H_2SO_4 , solution à 1 mol·L ⁻¹  $AgNO_3$, solution à 0,1 mol·L ⁻¹ , 		
Principe On mesure le potentiel par rapport à une électrode de référence. On exprime la valeur du potentiel de la solution en fonction du rapport des concentrations en ions Fe^{3+} et Fe^{2+} . On vérifie que la fonction $E = f(\log [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$ est une fonction affine, (ordonnée à l'origine proche de 0,68 V à 20 °C en milieu sulfurique, pente proche de 0,06). De même pour $E = f(C_{Ag^+})$.				
Mode opératoire a) Préparation de 100 mL de solutions à 0,01 mol·L⁻¹ de sel de MOHR et d'alun de fer(III)  Peser à la balance analytique « <i>environ exactement</i> » 0,39 g de sel de MOHR. Introduire le solide dans une fiole jaugée de 100 mL, dissoudre dans 20 mL de solution à 1 mol·L ⁻¹ d'acide sulfurique puis compléter le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Homogénéiser par transvasement dans un erlen de 150 mL. Opérer de la même façon avec 0,48 g d'alun de fer(III) et d'ammonium à 12 H_2O . b) Étude du couple Fe^{3+} / Fe^{2+}  Prélever (pipette jaugée) 20 mL de solution de sulfate de fer(III) et d'ammonium et transférer dans un bécher de 150 mL. Mettre en place les électrodes (platine et calomel, ECS). Ajouter (burette) des volumes croissants de solution de sel de MOHR et mesurer le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode au « calomel saturée » après chaque ajout. Tracer la courbe $E / V = f(\log_{10} R)$ avec $R = [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$. On pourrait compléter la droite ($\log_{10} R < 0$) en faisant la même manipulation avec 20 mL de solution de sel de MOHR (bécher) auxquels on ajouterait des volumes croissants de solution d'alun de fer(III) et d'ammonium (burette).				

¹ Avec la courbe tracée pendant la préparation et la collecte de deux couples de valeurs (E, R) devant le jury.

EXPERIENCE 3

- On remarque que l'on obtient une fonction affine.
- On a redémontré expérimentalement la loi de Nernst pour le couple Fe^{3+} / Fe^{2+} :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}}\right)$$

- Cette formulation est valable à 25°C.

- Si questions, de manière générale :

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(10) \cdot \log \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}$$

Transition : Appliquons maintenant ce résultat pour réaliser ce qu'on appelle une titrage potentiométrique.

c) Titrage potentiométrique

Montrer slide 8.

- On dispose d'un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr ($2NH_4^+, Fe^{2+}, 2SO_4^{2-}$) de concentration C_0 inconnue.

Explication manip : (voir Cachau redox p 131, p 112)

- Le protocole ainsi que la réaction support de titrage sont expliqués sur le slide 8.

EXPERIENCE 4

- Avant équivalence, il n'y a que les membres du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} qui sont présents en solution (les ions Ce^{4+} sont intégralement consommés si bien qu'il ne reste **que** des ions Ce^{3+} en solution pour le couple Ce^{4+}/Ce^{3+}).

- On peut alors écrire avant équivalence la loi de Nernst :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

- A la demi équivalence $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ et donc $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,68 \text{ V}$ (en milieu sulfate apparemment)

- Ainsi à la demi équivalence, comme on mesure la différence de potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturée, le voltmètre affiche $\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,25 \text{ V} \approx 0,43 \text{ V}$.

- Lorsque l'on dépasse l'équivalence, ce sont les ions Fe^{2+} qui sont absents et le potentiel de l'électrode est maintenant celui du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} :

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right)$$

- Or, si l'on continue de verser $[Ce^{4+}]$, on arrivera à un moment à $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 1$ et donc $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,44 \text{ V}$, qui est une valeur significativement plus élevée que celle du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .

- Ainsi à la demi équivalence, comme on mesure la différence de potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturée, le voltmètre affiche $\Delta E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - 0,25 \text{ V} \approx 1,19 \text{ V}$.

- On s'attend donc à observer un saut dans la courbe $\Delta E = f(V_{\text{versé}})$.

Montrer slide 9. C'est exactement ce qu'on observe, et le volume équivalent peut être déterminé par la méthode des tangentes ou encore la méthode des dérivées.

Conclusion : On ouvre sur les sondes pH-métriques (membranes sélectives aux ions H^+).

Si questions :

La **pHmétrie** est une **technique potentiométrique** d'analyse qui permet d'évaluer la quantité de protons présents en solution. Cette technique nécessite d'utiliser une **électrode indicatrice spécifique** sensible aux protons appelée **électrode de verre**, associée à une électrode de référence.

Dans cette fiche, on se restreint aux solutions aqueuses dans lesquelles les protons H^+ sont sous la forme de protons solvatés appelés ions hydronium et notés $H_3O^+_{(aq)}$.

UN PEU D'HISTOIRE

Dès 1909, Sorensen définit le pH d'une solution à partir de la concentration en ions hydronium présents dans le milieu.

Principe de la technique

Par définition :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) \approx -\log\left(\frac{c_{H_3O^+}}{c^\circ}\right) \quad \text{où } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$a_{H_3O^+} = \gamma[H_3O^+]/c^\circ$$

où γ est le coefficient d'activité de H_3O^+ . Il tend vers 1 pour une solution diluée.

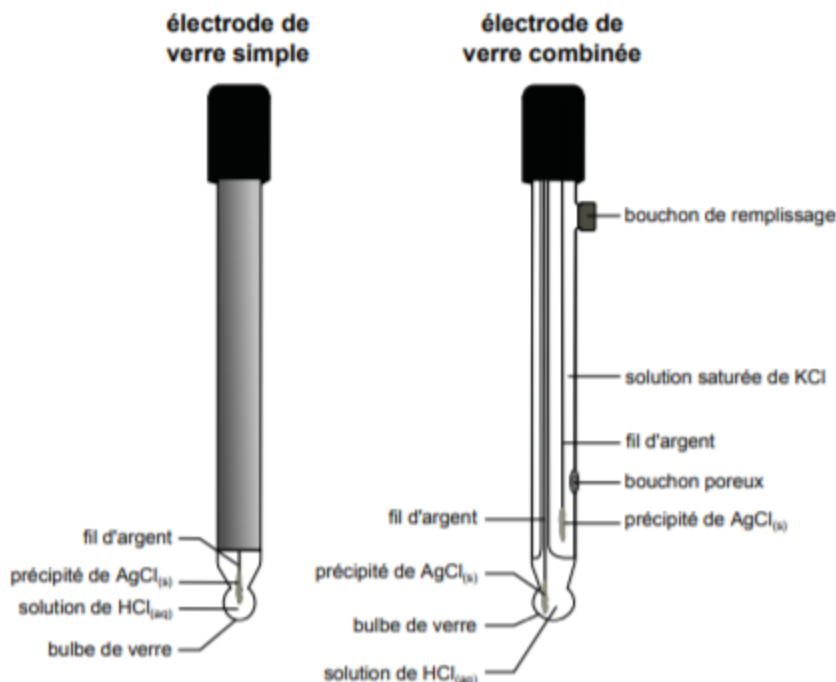
Dispositif expérimental

Électrode indicatrice spécifique : électrode de verre

Une électrode de verre est constituée d'un **bulbe de verre** qui plonge dans la solution dont on veut mesurer le pH.

UN PEU D'HISTOIRE

Haber fabrique en 1909 la première électrode de verre.



À l'intérieur du bulbe se trouve une solution d'acide chlorhydrique (de concentration fixée à environ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans laquelle plonge un fil d'argent recouvert d'un précipité de chlorure d'argent (électrode de référence interne

$\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}$, permettant de mesurer le potentiel de la solution à l'intérieur du bulbe). 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.

Le bouchon de remplissage d'une électrode combinée permet d'ajouter des cristaux de KCl du côté de l'électrode de référence si la solution n'est plus saturée. Le bouchon poreux assure la jonction entre la solution étudiée et la solution interne de l'électrode de référence.

Des **électrodes de verre combinées** existent également. Elles contiennent dans un même dispositif, une électrode de verre et une électrode de référence ($\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$). Elles sont en général plus robustes et ne nécessitent d'introduire dans le milieu d'étude qu'une unique sonde au lieu de deux électrodes. Elles sont cependant plus coûteuses que les électrodes simples.

Appareil de mesure : pHmètre

Un pHmètre est un **voltmètre** (potentiomètre) mesurant la **différence de potentiel** entre l'**électrode de verre** et l'**électrode de référence**. Cette différence de potentiel est reliée au pH de la solution par une relation affine :

$$\Delta E = a + b pH$$

Pour mesurer de façon absolue le pH d'une solution, il est nécessaire d'effectuer un **étalonnage** préalablement à la mesure afin de déterminer les valeurs de a et b .