**LC10 : Capteurs électrochimiques**

***Niveau :*** *Lycée*

***Pré-requis :***

*- Titrage, dosage par étalonnage*

*- Réaction d’oxydoréduction, couple réd-ox, potentiel associé à un couple réd-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.

1. **Capteur conductimétrique**
2. **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**  traduit la capacité de la solution à conduire le courant électrique. Elle est exprimée en ou encore en .

1. **Cellule conductimétrique**

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

- Ainsi la cellule conductimétrique permet de mesurer la conductance 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 avec qui est une constante caractéristique de la cellule conductimétrique considérée. En reprenant les notations du slide 3, on aurait . Cette constante de cellule s’exprime en .

- 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 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 ().

|  |
| --- |
| 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 () 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.

1. **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 :

Où est la conductivité molaire ionique de l’espèce (exprimée en ).

- Attention ! Il s’agit d’une mesure physique, les concentrations doivent alors être exprimées en .

1. **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 inférieur à .

Montrer slide 4

- Pour ce faire on mesure la conductivité de plusieurs solutions de concentrations connes 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 , soit de . La masse molaire du plomb est de , ce qui nous donne une concentration massique . 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**.

1. **Capteur potentiométrique**

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

1. **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 faire 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 . La demi réaction associée au couple est . * 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) . La demi réaction associée au couple est . * 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 : . La demi réaction associée au couple est . * 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). La demi réaction associée au couple est . |

- Donner des exemples d’électrodes :

* Electrode de cuivre . La demi réaction associée au couple est .
* . La demi réaction associée au couple est .

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

* Electrode standard à hydrogène (ESH). La demi réaction associée au couple est . Montrer le slide 5. Présenter l’électrode et dire que par définition son potentiel est choisi comme étant nul : .
* Electrode au calomel saturée (ECS) . La demi réaction associée au couple est . Montrer le slide 6. Présenter l’électrode et dire que son potentiel respectivement à celui de l’électrode standard à hydrogène est à 25°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 .

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.

1. **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 en variant le rapport .

|  |
| --- |
| Explication manip : (Vérification de la loi de Nernst avec l’électrode )  - Voilà le protocole : |

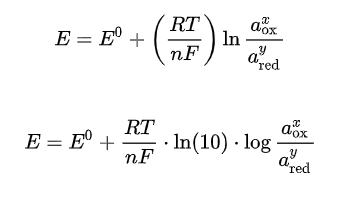
**EXPERIENCE 3**

- On remarque que l’on obtient une fonction affine.

- On a redémontré expérimentalement la loi de Nernst pour le couple :

- Cette formulation est valable à 25°C.

- Si questions, de manière générale :



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

1. **Titrage potentiométrique**

Montrer slide 8.

- On dispose d’un volume d’une solution de sel de Mohr (2) de concentration 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 qui sont présents en solution (les ions sont intégralement consommés si bien qu’il ne reste **que** des ions en solution pour le couple .

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

- A la demi équivalence et donc (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

- Lorsque l’on dépasse l’équivalence, ce sont les ions qui sont absents et le potentiel de l’électrode est maintenant celui du couple :

- Or, si l’on continue de verser , on arrivera à un moment à et donc , qui est une valeur significativement plus élevée que celle du couple .

- Ainsi à la demi équivalence, comme on mesure la différence de potentiel par rapport à l’électrode au calomel saturée, le voltmètre affiche

- On s’attend donc à observer un saut dans la courbe .

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 .

Si questions :

