

LC 10 - Capteurs électrochimiques

Niveau : Lycée STL

Prérequis :

- Bases d'oxydoréduction
- Titration
- Réactions acides bases

Bibliographie :

- Cours Electrochimie, Martin VEROT, Préparation agrégation de physique option physique de l'ENS Lyon
- Les capteurs en instrumentation industrielle, ASCH, Dunod
- CAPES de Sciences physiques 2, BACH
- Electrochimie Des concepts aux applications, MIOMANDRE, Dunod
- L'épreuve oral de CAPES, PORTEU - de BUCHERE, Dunod
- Cours Les capteurs électrochimiques et biochimique, Université Tlemcen

Plan :

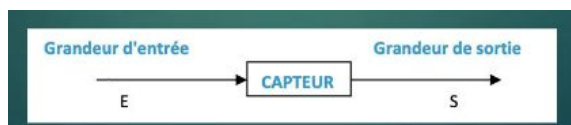
- I. Principe d'un capteur électrochimiques
 - A. Mesure de potentiel : étude de la pile Daniell
 - B. Potentiel d'électrode et équation de Nernst
- II. Les différents types d'électrodes
 - A. les différentes espèces d'électrodes
 - B. Les électrodes de références
 - C. Electrode de verre
- III. Applications : suivie d'un titrage pH-métrique

NOTES

Introduction

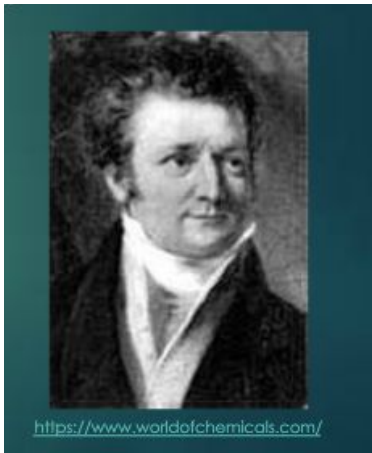
Capteur : A une grandeur d'entrée, on fournit une grandeur de sortie

Capteur électrochimique : Relie une grandeur chimique à une grandeur électrique pouvant être une différence de potentiel.



I. Principe d'un capteur électrochimiques

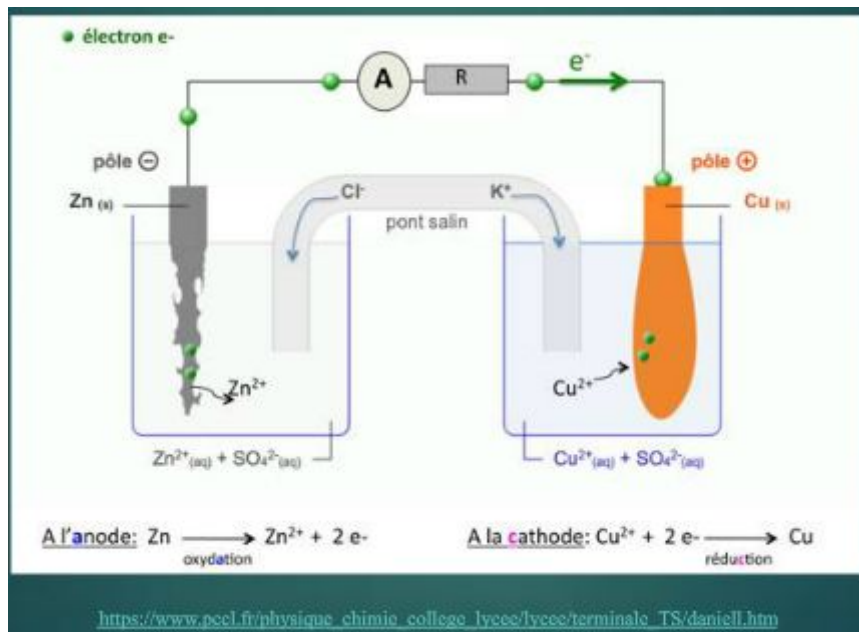
- A. Mesure de potentiel : étude de la pile Daniell



La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution.

La pile Daniell : est un générateur capable de convertir l'énergie chimique, issue d'une transformation chimique spontanée, en énergie électrique.

C'est une réaction d'oxydo-réduction qui est à la base du fonctionnement de la pile. Ainsi on donne les deux demi équations associée à chaque demi-pile.



Mettre plutôt un Voltmètre.

Animation → oxydation du zinc et réduction du cuivre.

Pont salin → ferme le circuit et assure la neutralité de la pile

https://www.pccl.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/daniell.htm

→ différence de potentiel qui s'établit entre les deux demi-piles.

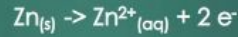
Borne + → cuivre

Borne - → Zinc

Demi-équation de la demi-pile de cuivre:



Demi-équation de la demi-pile de Zinc:



Equation d'oxydo-réduction de la pile Daniell:



C'est une réaction spontanée

Le potentiel d'électrode est défini comme la force électromotrice d'une pile constituée de l'électrode envisagée et d'une électrode de référence de potentiel nul par convention (ou fixe).

A l'équilibre électrochimique, le potentiel de l'électrode peut-être confondu avec le potentiel redox d'un couple.

Equation de Nernst pour une réaction d'oxydo-réduction:

$$E = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$E^0_{\text{ox/red}}$: Potentiel standard du couple ox/red
n: nombre d'électrons transféré dans la demi-équation
F= 96500 C/mol
 a_{ox} et a_{red} : activités

Elle dépend de la T, et des activités des oxydants et réducteurs. Alpha et Beta correspondent aux coefficients stoechiométriques

Dans le cas des solutions diluées: $a_{\text{ox}} = \frac{[\text{ox}]}{C^0}$, $a_{\text{red}} = \frac{[\text{red}]}{C^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol/l}$

Dans le cas d'un solide: $a_i = 1$

Dans le cas d'un gaz: $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ avec $P^0 = 1 \text{ bar}$

NB: La valeur du potentiel déterminé par l'équation de Nernst dépend de la température.

A 25°C:

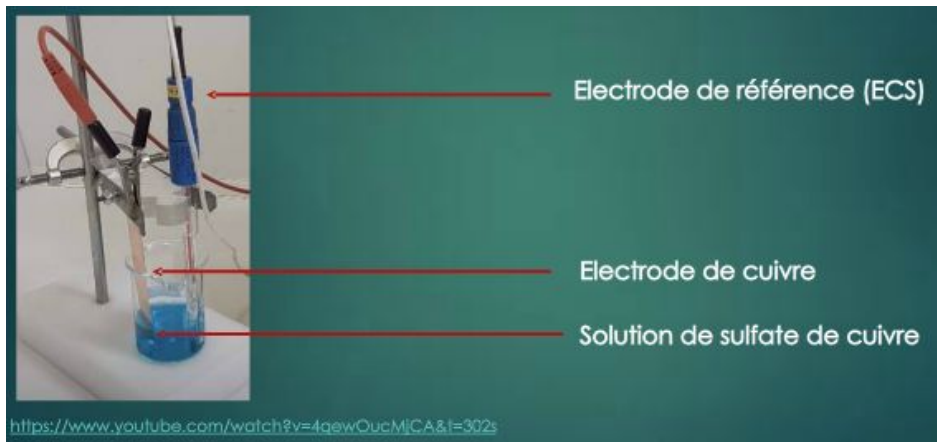
$$E = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{0,06}{n} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Attention il y a une erreur activité d'un solide = 1 !!

De plus $0,06 = RT/F \cdot \ln_{10}$ pour $T = 30^\circ\text{C}$.

Dépend de la concentration quand on est en solution diluée.

B. Potentiel d'électrode et équation de Nernst



Reproduction de la demi-pile de cuivre.

$$U = E_{Cu} - E_{ref} \text{ avec } E_{ref} \text{ constant}$$

Equation de Nernst pour le couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$:

$$E_{Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{nF} \ln[Cu^{2+}]$$

L'équation de Nernst de cette électrode montre que l'on peut relier une différence de potentiel à une concentration, ici des ions Cu^{2+} : on a donc construit un **capteur**.

II. Les différents types d'électrodes

A. les différentes espèces d'électrodes

Electrode de première espèce :

Elles sont constituées par un élément en contact avec une solution contenant un ion relatif à cet élément.

Exemple : Les électrode d'argent Ag/Ag^+ .

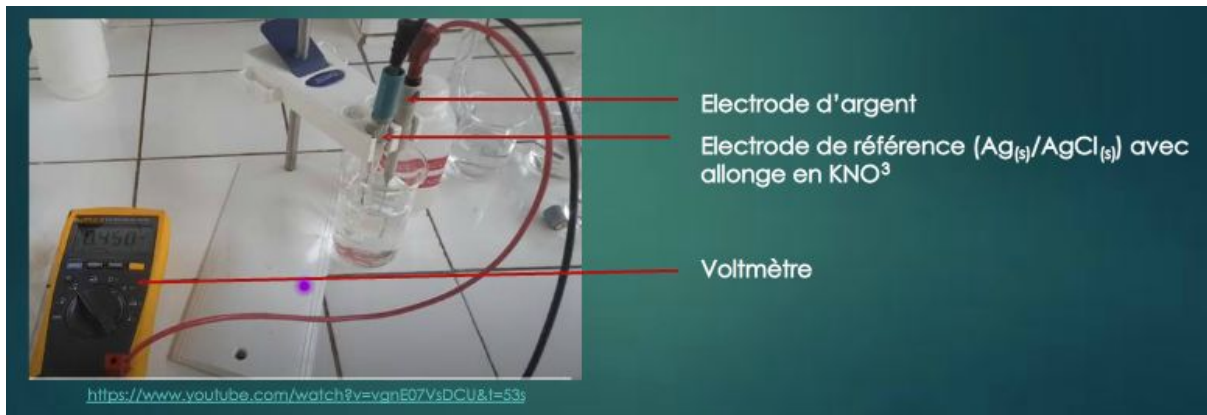
Elles se présentent le plus souvent sous la forme d'un petit barreau d'argent implanté dans une structure en verre surmonté d'un dispositif de connexion.

Equation de Nernst de l'électrode d'argent :

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{nF} \ln[Ag^+]$$

Application :

Détermination de la concentration en Ag^+ par étalonnage

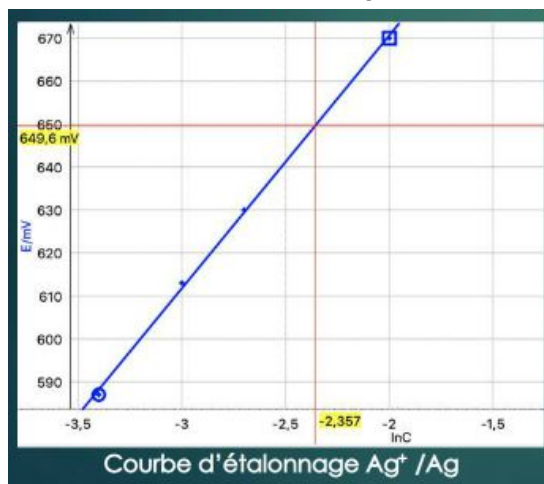


Protocole :

- Mesure de la différence de potentiel avec le voltmètre pour des solutions de concentration en ions Ag⁺ connue.
- Ajout de + 0,2 V correspondant au potentiel de l'électrode de référence
- Construction de la droite d'étalonnage et modélisation sous la forme

$E = a \ln C + b$

- Mesure de la ddp de la solution inconnue, ajout de + 0,2 V
- Détermination de C grâce à la courbe d'étalonnage.



Résultat :

$a = 0,0589 \text{ V}$
 $b = 0,788 \text{ V}$
 $E_{\text{mesuré}} = 449,6 \text{ mV}$
 $E = 649,6 \text{ mV}$
 $\ln C = -2,357$
 $C = 0,1 \text{ mol/L}$

On détermine la concentration initiale en Ag⁺ avec le potentiel mesuré → on met sur la courbe d'étalonnage la concentration correspondante.

Electrode de deuxième espèce :

Métal recouvert d'un sel ou d'un oxyde peu soluble de ce métal plongeant dans une solution contenant l'anion du sel (ou des ions hydroxydes).

Exemple : l'électrode $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ appelée électrode argent-chlorure d'argent saturée.

$$E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$



3,5 mol/L → Saturé

NB : Les électrodes de deuxième espèce sont généralement utilisées comme électrodes de référence car elles sont placées dans des milieux saturés permettant de maintenir un potentiel constant

Electrode de troisième espèce :

Métal inaltérable en présence d'un élément chimique, par exemple un cation métallique présent sous deux états d'oxydation.

Exemple : électrode de platine en présence d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+}

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

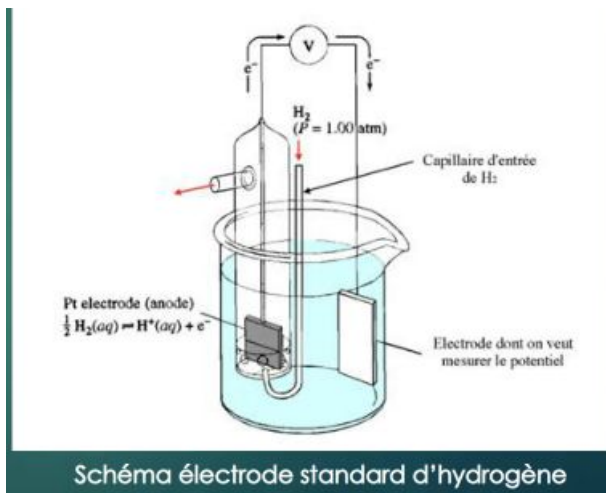


Electrode de platine en présence d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+}

B. Les électrodes de références

Electrode standard d'Hydrogène :

Il s'agit de l'électrode de référence absolue, mettant en jeu le couple : H^+/H_2



$$E = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [H_3O^+] \left(\frac{p_{H_2}}{p^0} \right)^{-1/2}$$

$$E(H^+/H_2) = 0V$$

NB : La pression doit être de 1 bar mais cela est difficilement contrôlable.

Electrode au calomel saturée (ECS):

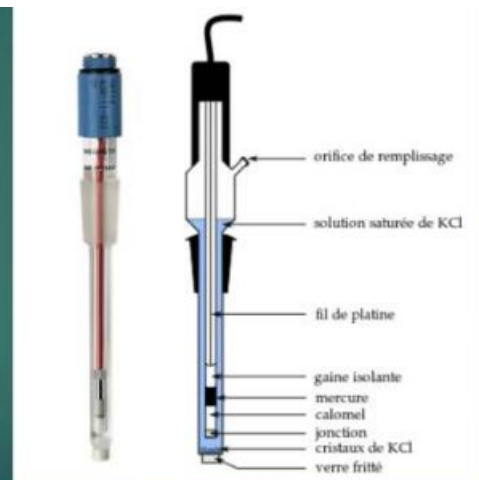
Elle fait intervenir le couple $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$

$$E = E_{ECS}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_s}{[Cl^-]^2}$$

Avec $K_s = [Hg^{2+}]^2 [Cl^-]^2$

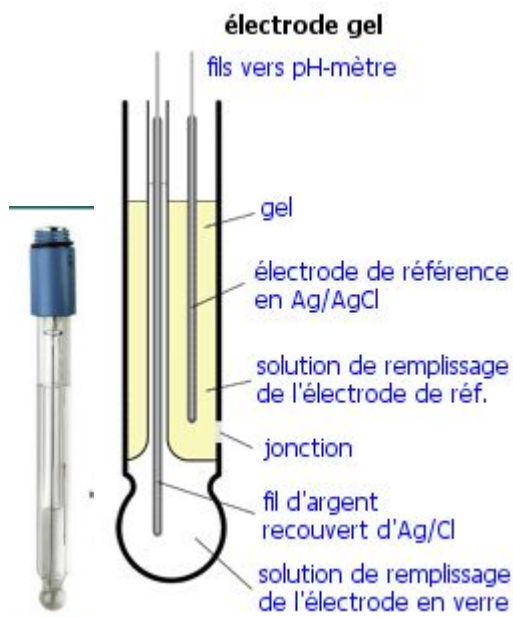
$$E_{ECS} = 0,246 V \text{ à } 25^\circ C$$

NB: Cette électrode contient du mercure, elle tend donc à être remplacée par des électrodes d'argent en lycée.



Electrode de calomel saturée

C. Electrode de verre



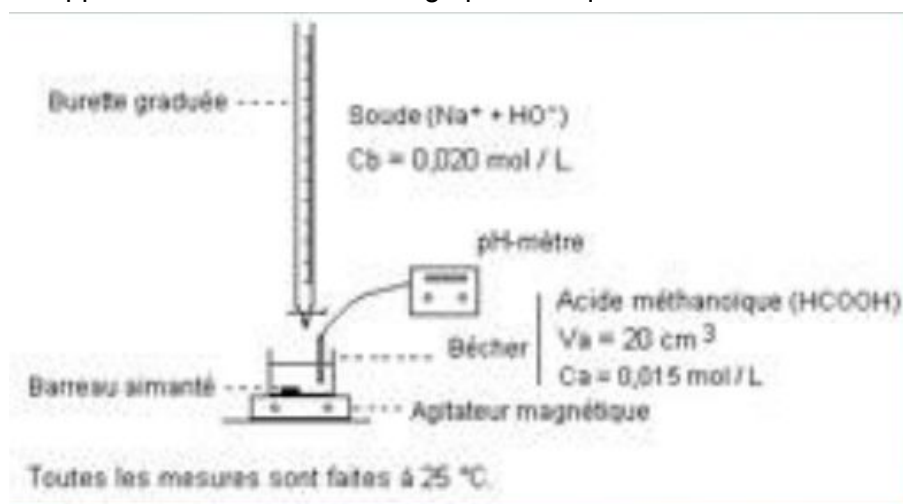
L'électrode de verre est indicatrice de l'activité des ions $H^+_{(aq)}$. Elle est utilisée avec un pH-mètre plutôt qu'un voltmètre classique.

Elle contient une solution d'acide chlorhydrique de pH fixé. Elle se termine par une petite boule de verre, de faible épaisseur.

Lorsqu'elle est immergée dans une solution de pH inconnue, il s'établit entre les parois interne et externe du verre une différence de potentiel qui est fonction linéaire du pH de la solution.

$$E_m = E' - 0,06 \text{ pH}$$

III. Applications : suivie d'un titrage pH-métrique

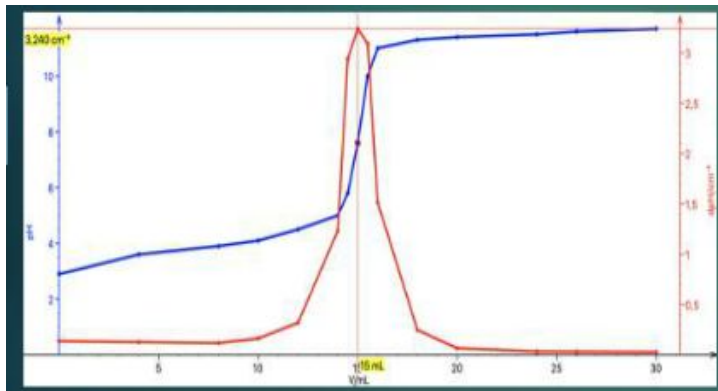


Protocole :

- On verse progressivement la soude, et, après chaque ajout, on mesure le pH de la solution

- On trace chaque point sur un graph représentant le pH en fonction du volume de soude ajouté
- On détermine le volume équivalent graphiquement soit par la méthode des tangentes ou la méthode de la dérivée
- Grâce à la définition du volume équivalent on peut remonter à la concentration de l'acide méthanoïque

Détermination du volume équivalent par la méthode de la dérivée :



Résultat :

$V_{\text{équivalent}} = 15 \text{ mL}$

Equivalence: mélange stœchiométrique des 2 réactifs

$$C_a V_a = C_b V_{\text{équivalent}}$$

$C_a = 0,015 \text{ mol/L}$

Conclusion



Capteur électrochimique => électrode de mesure associée à une électrode de référence
Application pour le suivi d'une réaction et détermination d'une concentration

Utiliser dans la vie de tous les jours pour des contrôles de pureté ou économie d'énergie.
Il y a aussi des allonges que l'on peut ajouter au bout de l'électrode qui permet de la protéger → une électrode protégée peut avoir un potentiel différent mais la différence de potentiel peut être mesurée (elle est due à l'allonge).

Exemple de la sonde lambda :

Mesure la proportion d'oxygène et de carburant dans les gaz imbrûlés suite à la combustion. Une variation de 0,1 et 0,9 volt est produite aux bornes suivant la différence de teneur en oxygène entre les gaz d'échappement et l'air extérieur.

Questions :

- De quoi sont faites les électrodes de cette sonde lambda (conclusion) ? Et quels sont les réactions aux électrodes ?

Céramique recouverte de Platine

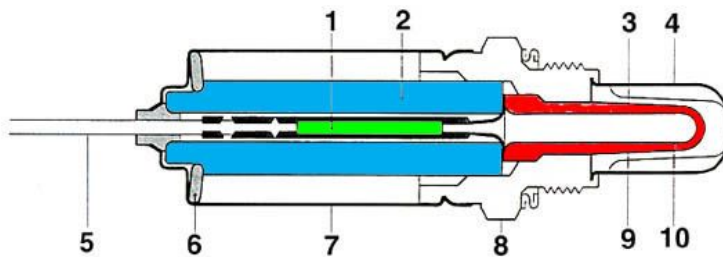
Echappement oxydation $O_2 + 2e^- \rightleftharpoons$

conduction ionique dans la céramique en zirconium

Sonde lambda : La sonde lambda est appelée aussi sonde à oxygène. Une sonde lambda est composée d'un corps en céramique constitué essentiellement de dioxyde de zirconium ou de titanium. La plage de température de fonctionnement est comprise entre 300 et 600 degrés. La sonde lambda est installée à l'avant du pot d'échappement catalytique.

Sonde Lambda.

1 Pièce de chauffage, 2 Tube-support en céramique, 3 Céramique de la sonde, 4 Tube de protection (côté gaz d'échappement), 5 Fil de connexion, 6 Rondelle Belleville, 7 Enveloppe protectrice (côté air), 8 Culot (-), 9 Electrode (-), 10 Electrode (+).



Je n'arrive pas à trouver les équations chimiques

- Expliquer d'où vient chimiquement la ddp entre l'intérieur de l'électrode de verre et l'extérieur ?

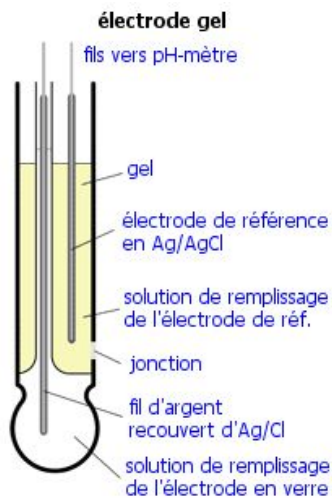
Au niveau de la paroi de la boule de verre.

Les ions H^+ vont être attirés vers la paroi

-

Electrode de verre d'un pt de vue pédagogique :

quand on regarde cette électrode pour des élèves, on a l'impression que ce n'est plus une électrode



Voir deux électrodes → une de réf et une de verre
electrode de verre

- Est-ce que c'est un choix juste discuter capteur potentiométrique ?
Capteur ampérométrique n'est pas au programme.

- Connaissez vous d'autres capteurs potentiométriques d'utilisation courante ?

Pour mesurer le O_2 dissous

Courant proportionnel à la concentration

En principe on pourrait utiliser l'ampérométrie pour tout substrat.

Capteur ampérométrique très populaire dans le médical

Diabétique → glycémie taux de glucose dans le sang

glucose difficile à s'oxyder dans une électrode

Oxydation du glucose catalysée par Glucose oxydase qui est une enzyme.

- Quelque chose de requis pour que ça soit fiable ? Par rapport aux réponses électrochimiques ?

- Qu'est-ce qu'il peut être oxydé dans un sucre ?

Fonction hydroxyle en fonction carbonyle (aldéhyde/cétone puis acide carboxylique) ?

éviter de dire spontanée → dire favorable thermodynamiquement

réaction exergonique → ΔG négatif

$$\Delta_r G = -nFE^\circ = -nF(E^+ - E^-)$$

Si c'est favorable alors $\Delta_r G < 0$ alors $E^+ > E^-$.

Car $dG = \Delta_r G \cdot dx$

$dG < 0$ par def $\Rightarrow dx > 0$ favorable donc $\Delta_r G < 0$

x avancement

Electrolyte aqueux → eau

$F = 96\,500 \text{ C/mol}$

- Comment calcule t-on le faraday ?

$$e \cdot Na = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- On peut utiliser une solution non saturée en KCl pour une électrode d'argent ?

Oui, mais il faudra tenir compte de la nouvelle concentration en Cl^- de la solution.

$$pK_s = 34,2 \rightarrow pK_s = -\log K_s \text{ donc } K_s = 10^{-pK_s}$$

$$K_s = (\text{K}^+) (\text{Cl}^-) = 10^{-34,2}$$

$$(\text{K}^+) = (\text{Cl}^-) = s$$

$$s = (10^{-34,2})^{1/2}$$

$$s = 7,9 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}$$

mais du coup même si tu baisse la concentration de KCl ça restera saturé

Du coup 3,5 mol/L

sur google je trouve : $0,340 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ dans l'eau

insoluble dans l'acétone

- Est-ce qu'il s'agit de l'électrode standard à hydrogène ?

L'électrode standard à hydrogène est une électrode hypothétique en pratique on a l'électrode normale à hydrogène.

ENS Lyon

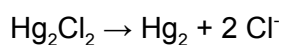
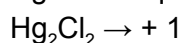
A proscrire \rightarrow saturation de l'électrode d'argent chlorure d'argent à proscrire toujours l'utiliser en dessous.

- Rappeler la définition du pH ?

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

- Qu'elles sont les degré d'oxydation du mercure ?

Hg métal liquide degré d'oxydation $\rightarrow 0$



$$K_s = [\text{Hg}_2][\text{Cl}^-]^2$$

- Toxicité relative du mercure d'oxydation 0, 1 et 2 ?

D'abord le 1 ??

- Erreur alcaline ou acide ?

Na \rightarrow acide et K \rightarrow Alcaline

Na et K sont suffisamment petits pour interférer dans les mesures.

K plus petits donc interfère moins.

Méthode des tangentes ou des dérivés ?

On fait une faible erreur si le saut de pH est très marqué.

Remarques :

Attention on ne relie pas les points (c'est moche) ! Soit on fait un modèle soit on laisse les points.

Plus voltmètre et ampèremètre directe dans l'intro.

Pas obligé de revenir dans l'allonge à la fin si on a oublié dans la présentation car sinon ça coupe la conclusion.

Saturation de l'électrode argent chlorure :

concentration en chlorure est élevée ça solubilise le dépôt en chlorure

A forte concentration le dépôt est moins stable donc fragilisation de l'électrode.

solubilise en AgCl_2^-

Mais il a bien dit que c'était saturé en KCl

oui sauf qu'il faut éviter que le dépôt devienne instable donc on prend une concentration de KCl de manière à ce que AgCl ne reste précipiter ou non du coup

A température ambiante 3,5 mol/L est la solubilité max de KCl.

On prend cette concentration pour calculer le potentiel dans l'équation de Nernst

A forte concentration de chlorure AgCl peut facile être solubiliser en AgCl_2^-

Capteurs ampérométrique :

le courant limite est de plus en plus grand, il est proportionnel à la concentration
cf leçon d'Hermine

Sucre ??

Electroluminescence :

Réaction redox.

lumière émise par une pré réaction électrochimique

milieu totalement opaque et lumière non noyée par un bruit

CANAPE → CAthode Négative et Anode Positive Electrolyse