

MSP 19 : Capteurs électrochimiques ; classement des oxydants et des réducteurs ; électrodes spécifiques ; dosages par capteurs électrochimiques.

Sujet	Elaborer une séquence pédagogique sur « Capteurs électrochimiques ; classement des oxydants et des réducteurs ; électrodes spécifiques ; dosages par capteurs électrochimiques ».
Thème	-
Niveau	Terminale STL/SPCL
Contexte	4h/semaine STL +10h SPCL

Prérequis : 1^{ière} STL/SPCL :

Instrumentation : instruments de mesure, chaîne de mesure numérique	
Capteur et principe physique associé. Chaîne de traitement de l'information.	Associer la mesure d'une grandeur au principe physique d'un capteur. Mettre en œuvre un instrument de mesure, une chaîne de mesure numérique. Identifier les sources d'erreur et évaluer les incertitudes associées à chaque étage de la chaîne. Étalonner un capteur, un transmetteur, une chaîne de mesure numérique.
Utilisation des appareils de mesure. Choix des appareils. Étalonnage.	Dans le cadre d'une mesure, pour chaque appareil : - connaître la grandeur mesurée ; - choisir un instrument de mesure adapté en fonction de ses caractéristiques (sensibilité, temps de réponse, fidélité, justesse, étendue de mesure) ; - indiquer le capteur utilisé ; - identifier les éléments de la chaîne de mesure ; - utiliser l'appareil, à l'aide d'une documentation, dans le cadre d'un protocole de mesure ; - effectuer des mesures. Réaliser, régler et/ou étalonner les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole.

Réactions d'oxydo-réduction et transferts d'électrons	- Définir les termes suivant : oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple oxydant/réducteur. - Écrire une réaction d'oxydoréduction, les couples oxydant/réducteur étant donnés.
---	---

Terminale STL/SPCL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactions acide-base et transferts de protons. Solutions acides, basiques. pH.	- Citer des produits d'entretien couramment utilisés dans l'habitat (détergents, déboucheurs, savons, détergents, désinfectants, dégraissants, etc.) ; reconnaître leur nature chimique et leur précaution d'utilisation (étiquette, pictogramme). - Définir les termes suivants : acide, base, couple acide-base. - Écrire une réaction acide-base, les couples acide-base étant donnés.
	- Citer le sens de variation du pH en fonction de l'évolution de la concentration en $H^+(aq)$.

Dosage par étalonnage

Notions et contenus	Capacités exigibles
Conductimétrie : conductance, conductivité, conductivité ionique molaire.	<ul style="list-style-type: none"> - Proposer un protocole pour identifier les paramètres d'influence sur la conductance - Utiliser un conductimètre pour mesurer la conductivité d'une solution. - Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour comparer qualitativement des conductivités ioniques molaires d'anions et de cations : confronter les classements expérimentaux obtenus à ceux issus des tables de données. - Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour déterminer la concentration d'une solution inconnue par comparaison à une gamme d'étalonnage.
Dosage rapide par confrontation à une échelle de teintes : bandelettes et pastilles commerciales.	<ul style="list-style-type: none"> - Mettre en œuvre un protocole de dosage rapide et comparer ses avantages et ses inconvénients en termes d'efficacité et de justesse.

Attendus de fin de Terminale :

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.	<ul style="list-style-type: none"> - 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. 	Les capacités acquises en tronc commun dans enseignement de physique-chimie de la classe de première sur l'écriture des équations d'oxydoréduction sont réinvesties. L'élève peut désormais relier le sens d'écriture de l'équation de réaction (réactifs à gauche) au caractère spontané de la transformation. L'étude des capteurs sera mise en perspective avec celle faite dans les enseignements de physique-chimie de STI2D-STL.
---	--	--

On considèrera que la partie précédente sur électrode et potentiel d'électrode vient d'être traitée.

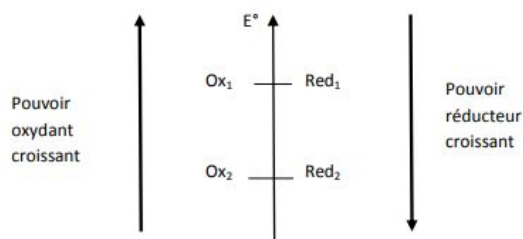
Temps 1 : Classement des oxydants et des réducteurs

Activité expérimentale : Piles Cuivre-Zinc, Cuivre-Argent, Cuivre-Fer (Séquence 17 SPCL)

	E° (volt)	
Ox ↑		Red ↓
$\frac{1}{2} F_{2(gaz)}$	2,87	F^-
MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}
$\frac{1}{2} Cl_{2(gaz)}$	1,36	Cl^-
$\frac{1}{2} O_{2(gaz)}$	1,23	H_2O
Ag^+	0,80	$Ag_{(s)}$
Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}
Cu^{2+}	0,34	$Cu_{(s)}$
H_3O^+	0,00	$\frac{1}{2} H_{2(gaz)}$
Fe^{2+}	-0,44	$Fe_{(s)}$
Zn^{2+}	-0,76	$Zn_{(s)}$
Na^+	-2,71	$Na_{(s)}$
Cs^+	-2,92	$Cs_{(s)}$
Augmentation de la force de l'oxydant ↑		Augmentation de la force du réducteur ↓

A partir de l'activité 1 de la séquence 17 du livre numérique SPCL et du document 2, réaliser les piles Cuivre-Zinc, Cuivre-Argent et Cuivre-Fer puis mesurer leur fem (attention il faut des concentrations égales pour toutes les piles) puis placer les couples oxydant/réducteur impliqués. Faire une interprétation par l'échelle de potentiels standards.

Les couples redox sont classés sur un axe vertical en fonction de la valeur de leur potentiel d'électrode standard E° .



Le pouvoir oxydant des espèces augmente lorsqu'on se déplace sur l'axe du bas vers le haut.

Le pouvoir réducteur des espèces augmente lorsqu'on se déplace sur l'axe du haut vers le bas.

L'oxydant le plus fort Ox_1 va réagir spontanément avec le réducteur le plus fort Red_2 : la réaction est thermodynamiquement favorisée.

Remarque : Une réaction thermodynamiquement favorisée peut ne pas avoir lieu si sa vitesse est trop lente : il s'agit d'un blocage cinétique.

TE : Sens de réaction, spontanéité d'une réaction et réaction favorisée.

Temps 2 : Electrode spécifique

Activité documentaire : Un exemple d'électrode spécifique : le pH-mètre

Une électrode spécifique d'une espèce chimique peut être utilisée pour mesurer la concentration de cette espèce chimique en solution.

Exemple 1 : une électrode d'argent est utilisée pour mesurer la concentration en ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$.

En effet, d'après la relation de Nernst, le potentiel de l'électrode d'argent est relié à la concentration des ions argent :

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

Exemple 2 : l'électrode de verre utilisée en pH-métrie est spécifique des ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$.

Le capteur électrochimique est formé de l'électrode spécifique aux ions H^+ et d'une électrode de référence.

La grandeur mesurée est la différence de potentiels entre ces deux électrodes, cette différence de potentiel est une fonction affine du pH.

TE : Définition d'une électrode spécifique, fonctionnement et schéma du pH-mètre.

Activité expérimentale : Etalonner un pH-mètre (pas de ressource)

2.3 Le pH-mètre

Cette méthode est de loin la plus précise. Dans les conditions du lycée, la première décimale donnée par un pH-mètre est fiable si l'instrument a été dûment étalonné⁵. Le pH-mètre fut élaboré en 1920 et commercialisé en 1934 par le chimiste américain Beckman. Il fut d'abord utilisé par les producteurs de citrons afin de mesurer l'acidité des jus, puis pour des applications médicales.

1. L'extrait de tournesol est en fait un extrait de lichens (et non de tournesol).
2. Pour éviter de souiller la solution, il faut utiliser correctement le papier-pH, non pas en le trempant, ce qui dissoudrait inévitablement un peu d'indicateur, mais en déposant une goutte sur une petite languette de papier-pH.
3. En 1942, le *National Bureau of Standard* a publié un article expliquant la façon de préparer des tampons dont le pH est précis au millième d'unité de pH. Cependant, l'utilisation d'un pH-mètre, dans les meilleures conditions d'utilisation, ne peut conduire à une valeur dont la précision ne peut dépasser 0,01 à 0,03 unité de pH.

À pH inférieur à 1, ces ions sont trop concentrés pour assimiler l'activité (à laquelle répond l'électrode) et la concentration à laquelle le chimiste est familier. À pH très élevé, l'indication de l'électrode n'est plus fiable car la grande concentration d'ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (qui accompagne la faible concentration en $\text{H}^+_{(\text{aq})}$) implique la présence d'une grande concentration en cations (souvent $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$) en compétition avec $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ pour la réponse de l'électrode. L'écart entre la mesure et la valeur attendue est parfois appelée erreur alcaline (le pH mesuré est trop faible).

a) Principe de l'électrode de verre

La partie sensible d'une électrode de pH est une membrane de verre de 0,1 mm d'épaisseur revêtue, sur ses deux faces, d'un hydrogel de 10 nm d'épaisseur. Sur sa face interne, le gel est en contact avec une solution tampon (pH = 7,00) ; sur sa face externe, il est en contact avec la solution à tester. Le verre utilisé pour créer la membrane permet une certaine mobilité des ions Na^+ qu'il contient¹. Ces ions peuvent diffuser dans le gel, puis s'échanger avec les $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ en solution. C'est cet échange qui est à l'origine de la spécificité aux ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ de l'électrode de verre.

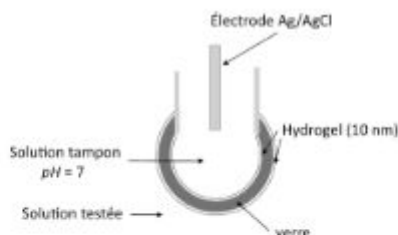
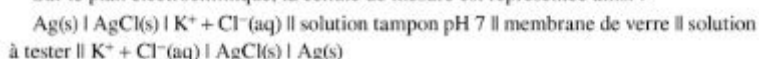


Figure 15.2 – Électrode de verre.

La disparition des ions Na^+ du gel provoque une infime réorganisation des ions Na^+ du verre, et donc l'apparition d'un potentiel de membrane. C'est ce potentiel qui est mesuré, il est lié à sa concentration en $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, donc au pH.

Sur le plan électrochimique, la cellule de mesure est représentée ainsi :



- On reconnaît deux fois, dans cette chaîne, l'électrode Ag/AgCl représentée par $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{K}^+ + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. La première est dans l'électrode de verre et la seconde est l'électrode de référence qui se trouve soit dans la solution à tester si l'électrode de verre est une électrode simple, soit à l'intérieur si c'est une électrode combinée.
- On retrouve aussi avec cette chaîne que la membrane de verre (recouverte du gel, mais ce n'est pas indiqué dans la chaîne) est en contact sur sa face interne avec la solution tampon pH = 7 et sur sa face externe avec la solution à tester.

b) Mesure avec une électrode de verre

Sur le plan pédagogique, l'étalonnage d'un pH-mètre est incontournable lors de l'apprentissage des acides et des bases. La méthode est à connaître, mais elle est enseignée en considérant que le pH-mètre est une boîte noire, ses électrodes également, ainsi que les solutions tampon utilisées.

- L'enseignant peut dire à ses élèves que le pH-mètre est un voltmètre, mais s'il remplaçait le pH-mètre par un voltmètre, les mesures ne fonctionneraient pas. La raison est détaillée ci-dessous.
- L'électrode de verre reste mystérieuse, au point qu'elle est souvent nommée « sonde de pH ».
- Quant aux solutions tampon, elles ne sont pas connues au moment de l'enseignement du fonctionnement du pH-mètre. Elles sont parfois appelées solution de référence.

c) Pourquoi ne peut-on remplacer un pH-mètre par un voltmètre ?

La réponse est de nature électrique. La cellule de mesure utilisée pour obtenir le pH fait intervenir une membrane de verre. Même fine, elle reste un isolant et sa résistance est de l'ordre de $10^7 \text{ M}\Omega$. Pour remplacer le pH-mètre par un voltmètre, il faut choisir ce dernier avec une énorme impédance d'entrée. Il est alors possible d'avoir des mesures fiables, mais ces instruments n'équipent généralement pas les lycées.

La mesure avec une électrode de verre consiste à prendre son potentiel par rapport à une électrode de référence. La tension obtenue est ensuite convertie en pH. Son expression est $U = a + b \text{ pH}$.¹ L'expérience suivante illustre cette relation et, ainsi, montre ce qu'est l'étalonnage d'un pH-mètre.

MATÉRIEL ET PRODUITS

Électrode de verre (combinée ou pas), électrode de référence, voltmètre de très haute impédance ; solutions de pH 2, 4 et 6.

d) Spécificité de l'électrode de verre

Une électrode de verre est une électrode spécifique aux ions $H^+(aq)$. Pour autant, elle n'est pas insensible à la présence d'ions Na^+ et Ag^+ . Cela signifie que sa réponse est un potentiel E qui est de la forme :

$$E = a + b \log ([H^+(aq)] + b_{Na} [Na^+] + b_{Ag} [Ag^+])$$

Les constantes b_{Na} et b_{Ag} ont les propriétés suivantes :

- L'électrode est spécifique parce que ces deux constantes sont petites devant 1. Il en résulte que la variation de la concentration $[H^+(aq)]$ est le principal facteur d'influence de la réponse E de l'électrode. Cependant, on comprend que vouloir mesurer le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol/L, pour laquelle $[H^+(aq)] = 1,0 \cdot 10^{-13}$ mol/L et $[Na^+] = 0,1$ mol/L n'est pas possible car b_{Na} n'est pas assez petit pour que le terme $b_{Na} [Na^+]$ cesse d'être négligeable devant $[H^+(aq)]$.
- Un mot encore sur la forme de l'expression de E : quand les ions interférents sont en faible concentration, l'expression se ramène à $E = a + b \log [H^+(aq)]$, qui a la forme de la relation de Nernst.
- Pour la plupart des électrodes spécifiques, $b = 0,059$ V. La courbe d'étalonnage d'une électrode spécifique est donc comme sur la figure 15.3.

1. Les anciens pH-mètres ont un bouton « slope » qui ajuste la pente de la droite d'étalonnage.

Partie 3 • Solutions aqueuses

Mode opératoire	
Plonger dans une solution de pH connu (par exemple pH = 2, puis 4 puis 6) une électrode de verre et une électrode de référence.	Le thé de ave
Mesurer la tension aux bornes de ces deux électrodes en utilisant un voltmètre de très haute impédance d'entrée.	Il e ord
Tracer la tension en fonction du pH.	On

L'exploitation de ces mesures est proposée dans le cadre d'une explication détaillée de la spécificité de l'électrode de verre.

A partir du protocole proposé on peut alors ensuite utiliser la droite pour déterminer le pH d'une solution en relevant la valeur de potentiel indiquée.

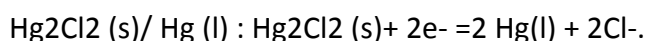
Temps 3 : Dosages par capteurs électrochimiques

Activité expérimentale : Dosage par étalonnage d'une solution d'argent (Séquence 17 SPCL)

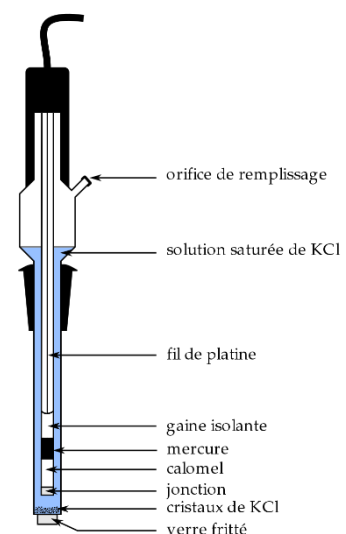
L'activité est assez similaire à la vérification de la loi de Nernst mais ici on mesure le potentiel de solutions de concentrations connues de nitrate d'argent. On trace ensuite la droite d'étalonnage et à partir de la valeur de potentiel relevé on peut alors retrouver la concentration inconnue de la solution.

- Attention si on utilise une électrode au calomel saturé, il faut la protéger en rajoutant une allonge remplie d'une solution de KNO_3 car il peut se former le précipité $AgCl$ au niveau du verre fritté et empêcher la mesure.

- Une question qui revient souvent le jour de l'oral est pourquoi une électrode au calomel saturé (ECS) est une électrode de référence. Il faut alors écrire la loi de Nernst pour le couple oxydant-réducteur impliqué :



$$E_{ref} = E^\circ [Hg_2Cl_2 (s) / Hg (l)] + 0,03 \log 1/[Cl^-]^2.$$



$E_{\text{réf}} = 0,27 - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$.

C'est pourquoi il faut donc toujours veiller à ce que la solution de KCL soit saturée (présence de cristaux de KCL au fond de l'électrode) pour avoir une concentration en Cl^- constante et donc $E_{\text{réf}}$.

TE : Mettre en œuvre un protocole de dosage par étalonnage d'une espèce chimique à l'aide d'un capteur électrochimique.

Temps 4 : Applications des capteurs électrochimiques

Activité documentaire : Sonde Lambda (Séquence 17 SPCL)

TE : Savoir que les capteurs électrochimiques peuvent servir notamment dans le cadre de mesures environnementales.