

# LC 8 – Capteurs électrochimiques

Que va-t-on mesurer ?

Que va-t-on mesurer ?

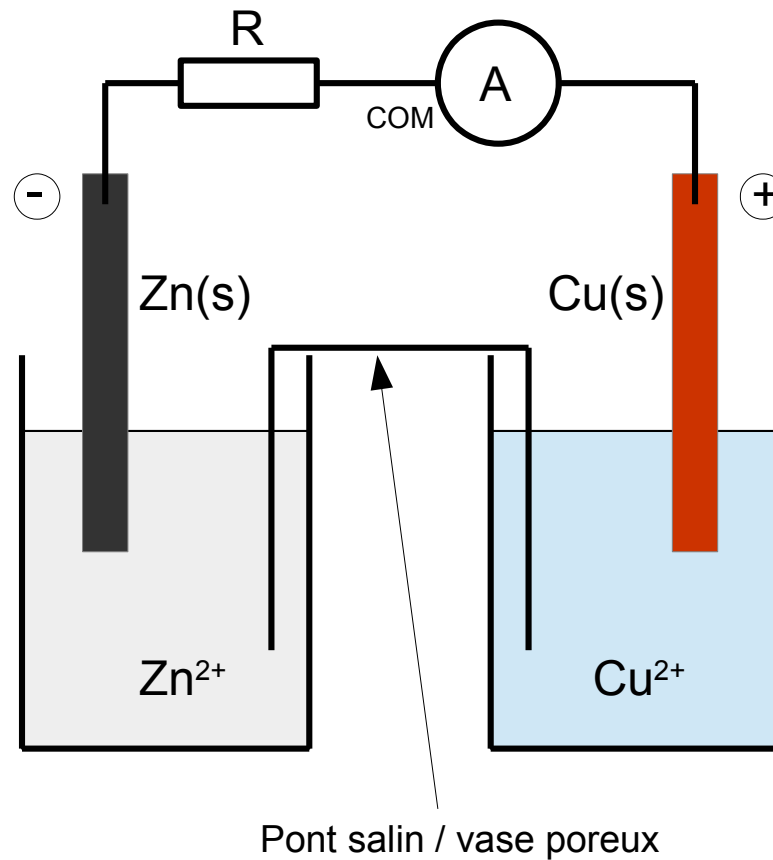
1. Piles électrochimiques et potentiel d'électrode

## 1.1 – Rappel sur les piles

**A**node : **o**xydation

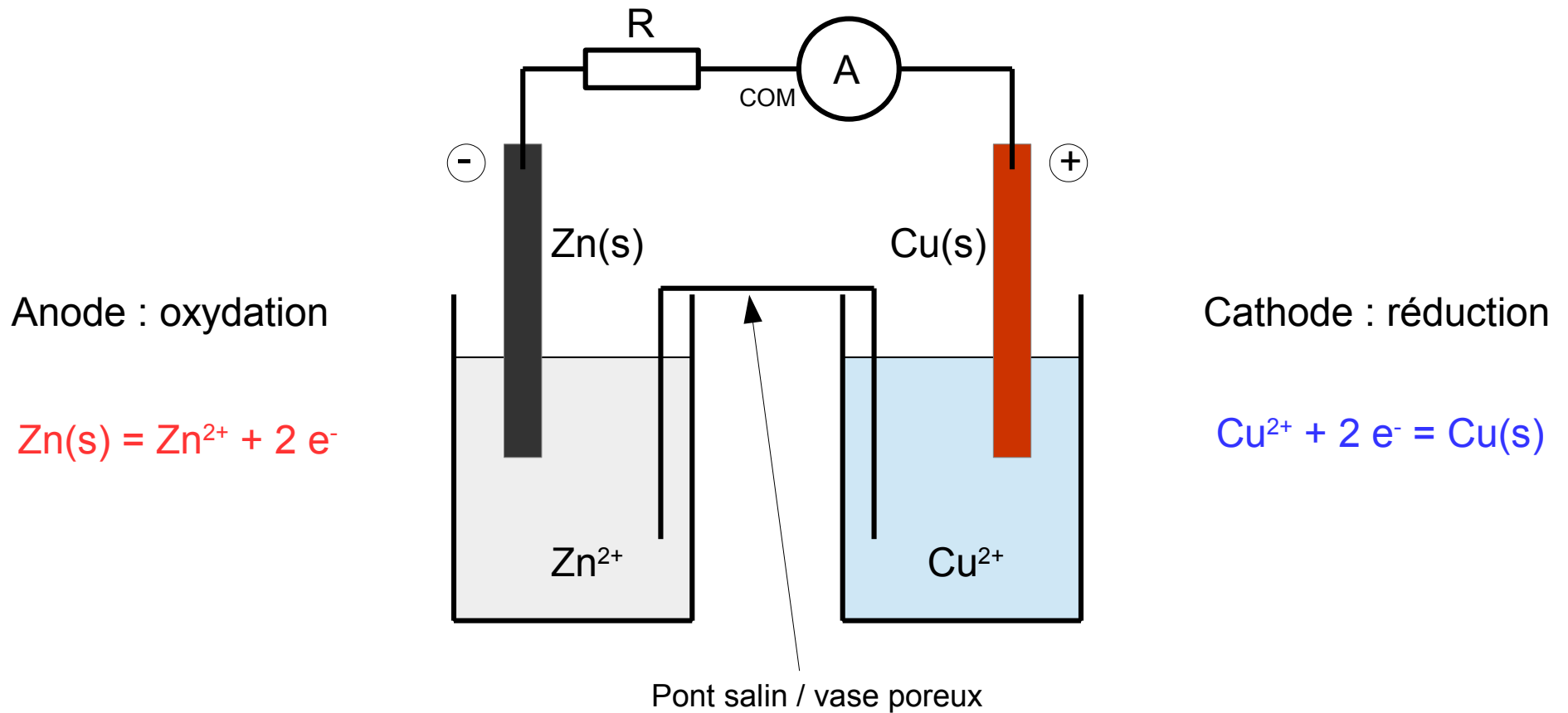


**C**athode : **r**éduction



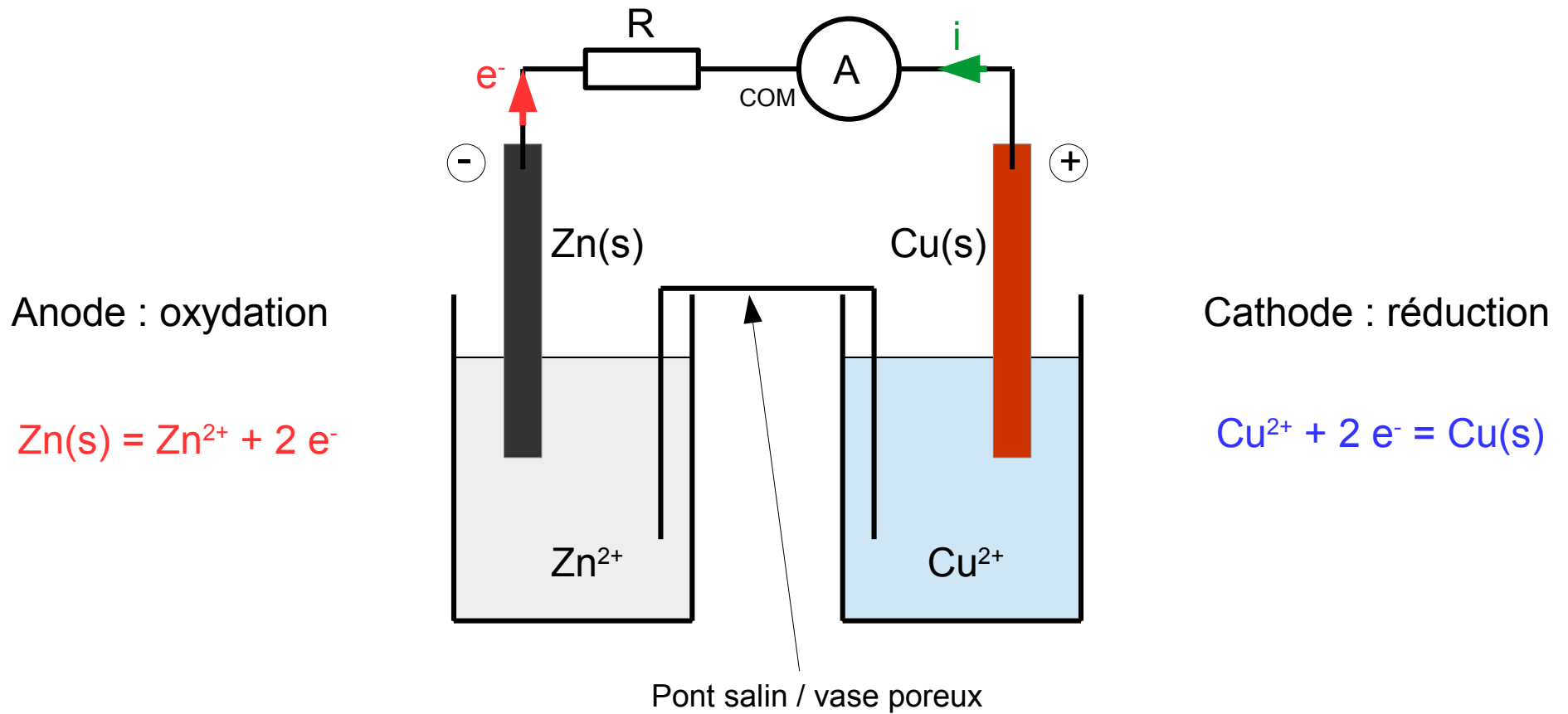
$\underbrace{\hspace{10em}}$   
demi-pile

## 1.1 – Rappel sur les piles



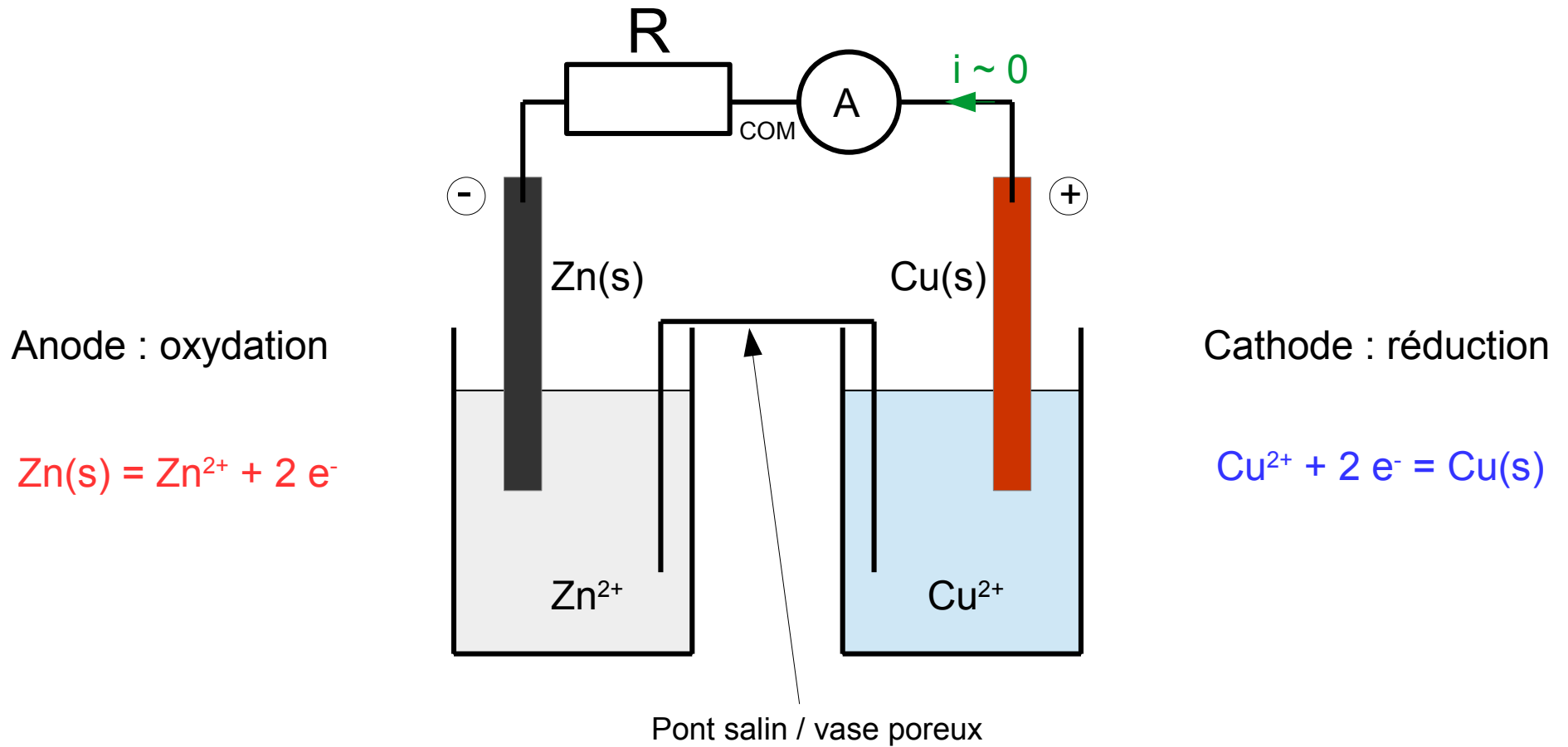
électrode

## 1.1 – Rappel sur les piles



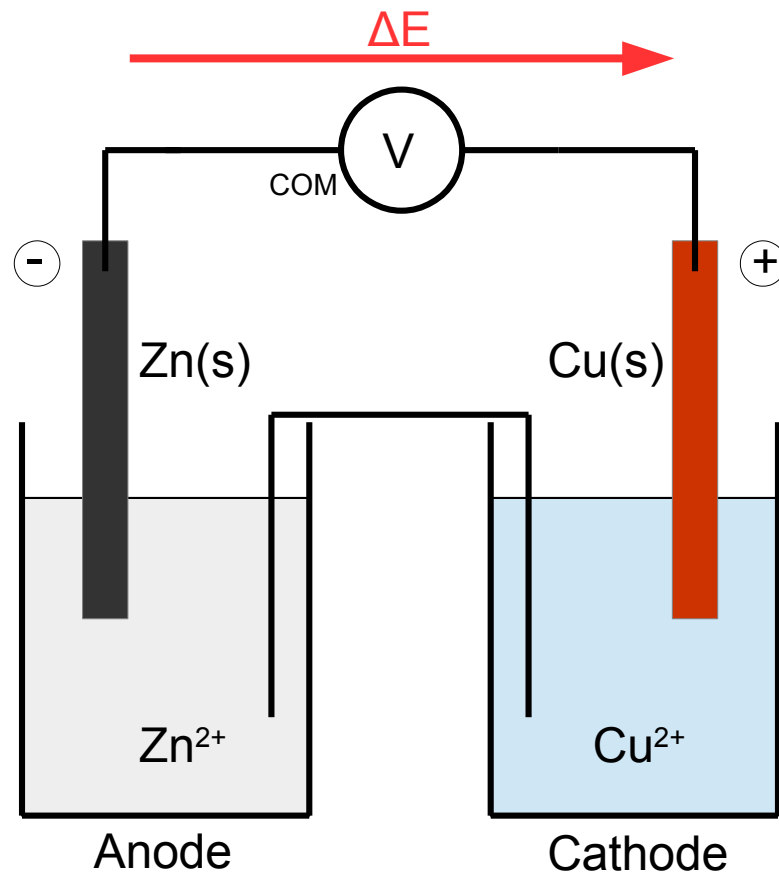
électrode

## 1.2 – Potentiel d'électrode



## 1.2 – Potentiel d'électrode

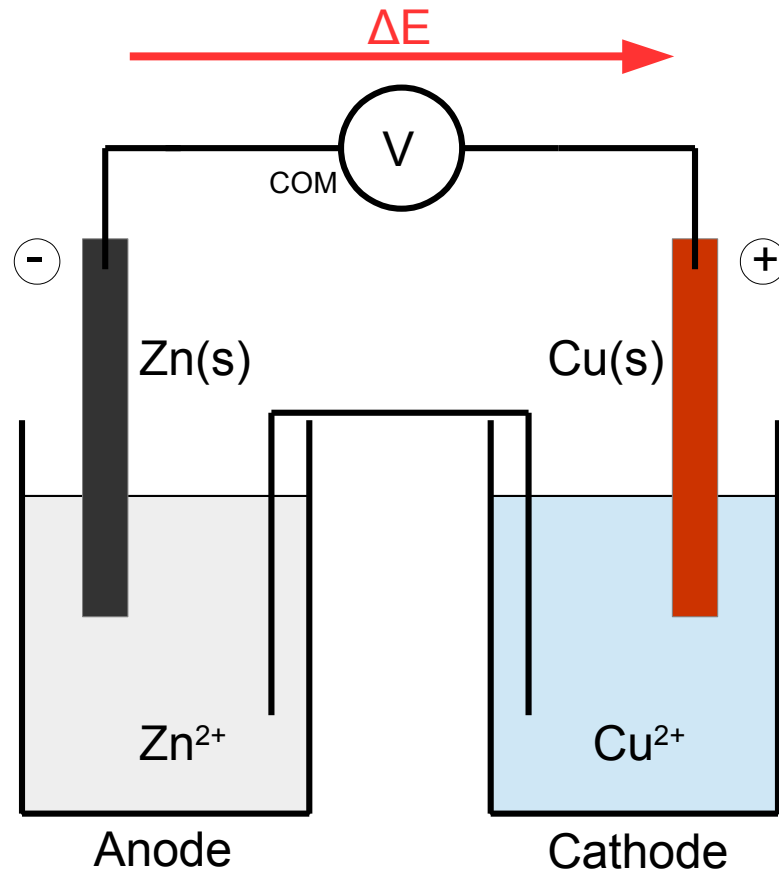
Le voltmètre mesure une **tension**, c'est à dire une **différence de potentiel** électrique, notée  $\Delta E$ , entre les deux électrodes.





## 1.2 – Potentiel d'électrode

Le voltmètre mesure une **tension**, c'est à dire une **différence de potentiel** électrique, notée  $\Delta E$ , entre les deux électrodes.



Il semble judicieux de définir une grandeur appelée **potentiel**, notée  $E$  pour **caractériser** chacune des deux **électrodes**.

$$\Delta E = E(\text{Cathode}) - E(\text{Anode}) = E_C - E_A$$

## 1.2 – Potentiel d'électrode

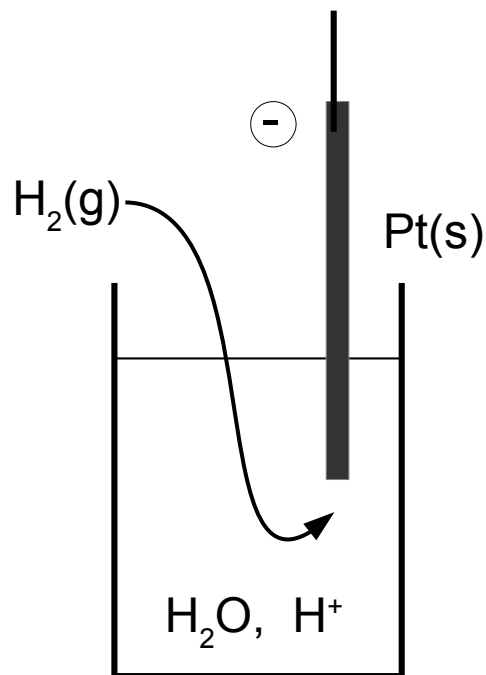
On choisit l'**électrode standard à l'hydrogène** (ESH) comme référence universelle :

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0$$

Couple  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  :

$$P(\text{H}_2(\text{g})) = 1 \text{ bar}$$

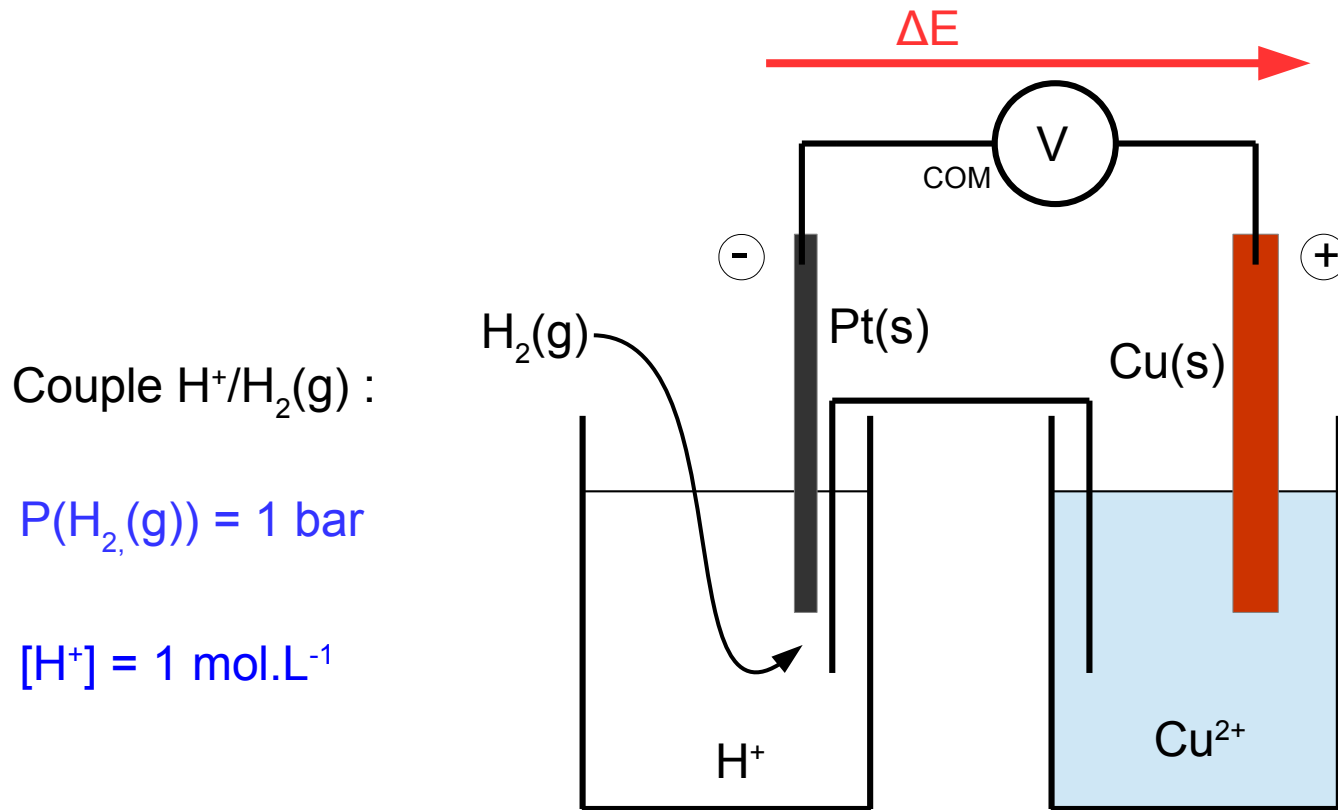
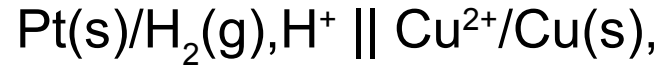
$$[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$



Dès que l'on parle de potentiel d'électrode, on sous entend « par rapport à l'ESH ».

## 1.2 – Potentiel d'électrode

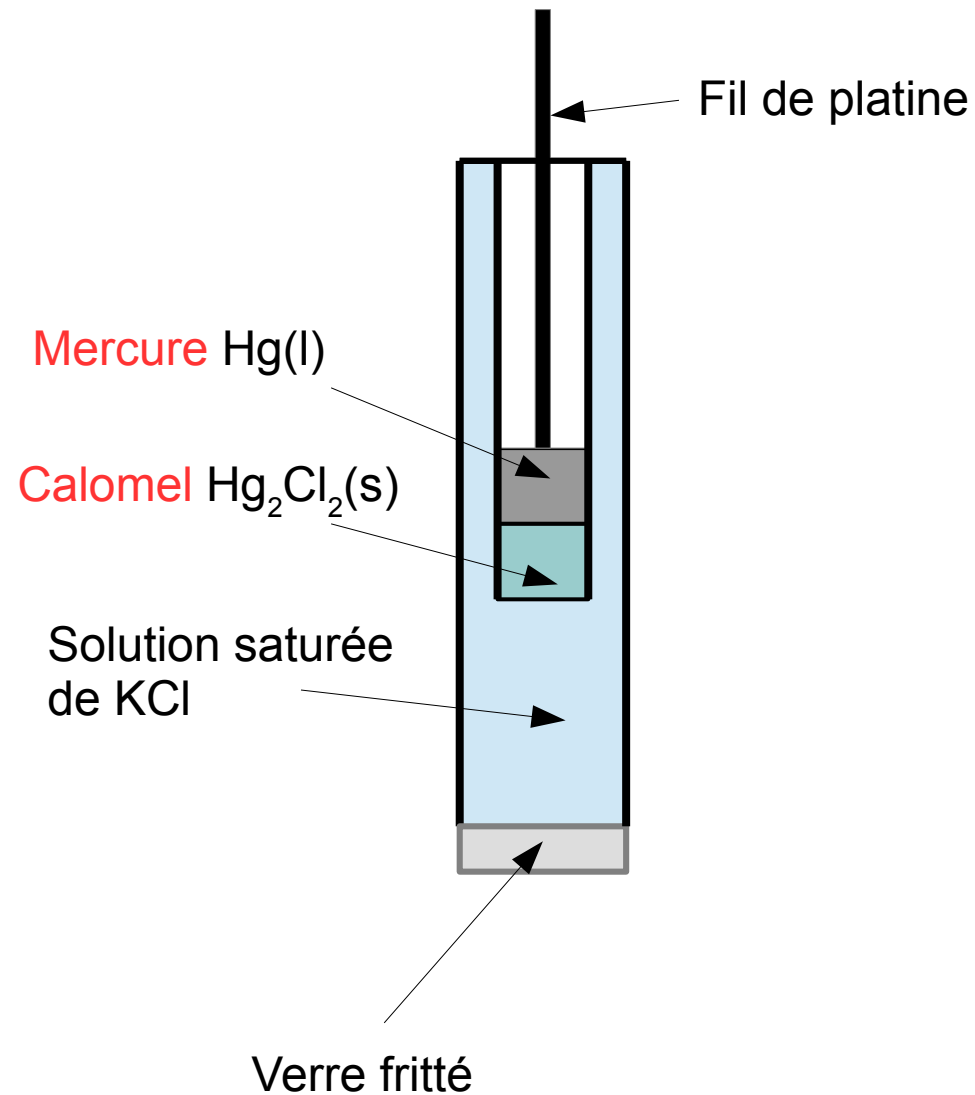
**Interprétation :** le potentiel d'électrode de l'électrode de droite est défini comme la tension aux bornes de la pile



dont la force électromotrice (tension à vide)  $\Delta E$  s'écrit bien

$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)})$$

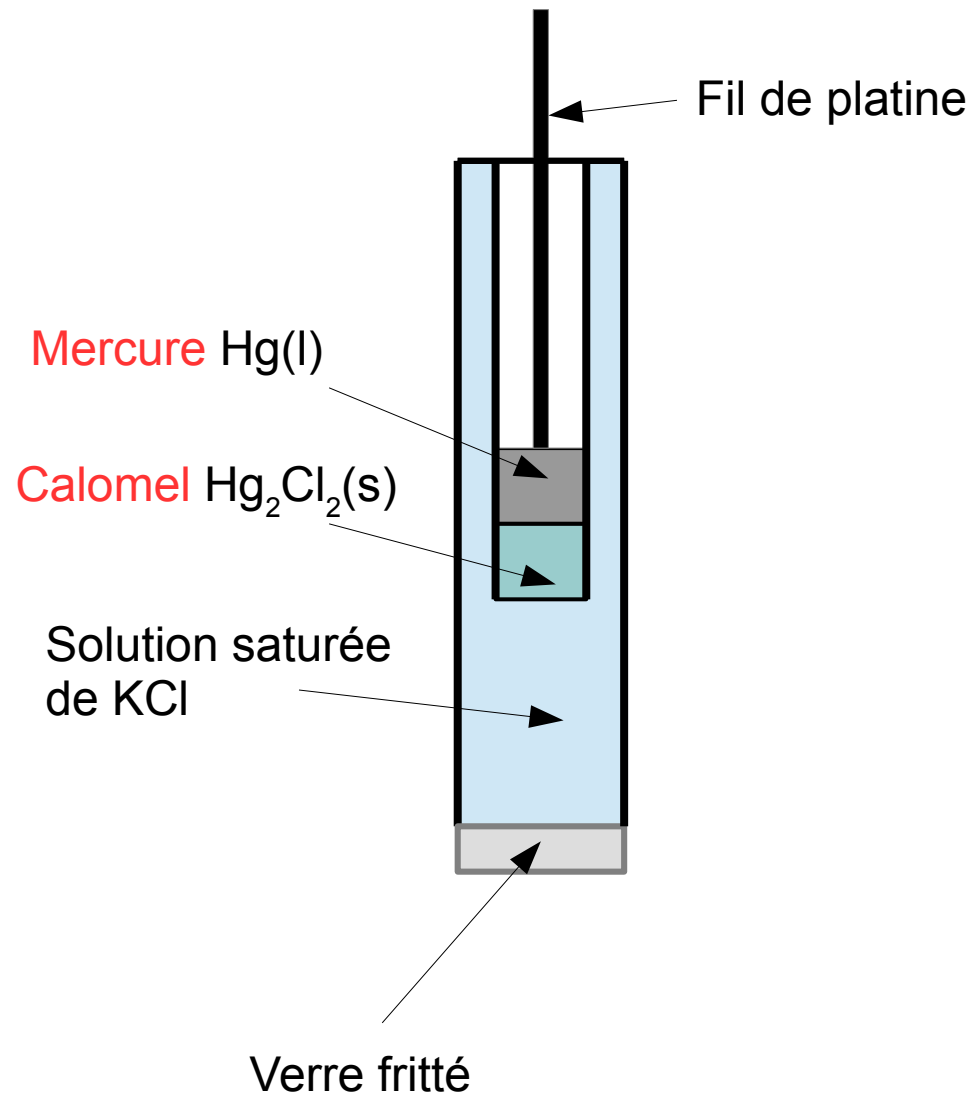
### 1.3 – Électrode au calomel saturé



$$E_{\text{ECS}} = 0.241 \text{ V} \quad \text{à } T = 25^{\circ}\text{C}$$

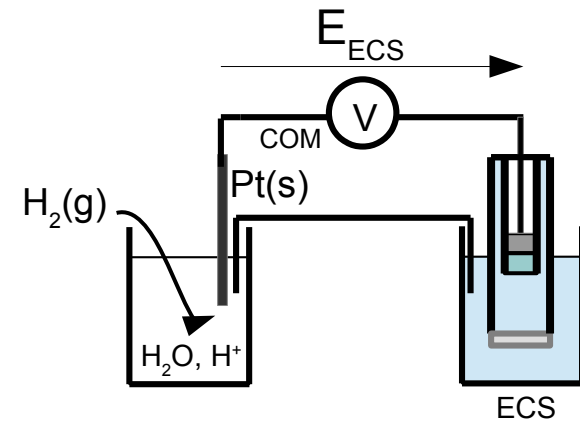
(sous entendu par rapport à l'ESH)

### 1.3 – Électrode au calomel saturé

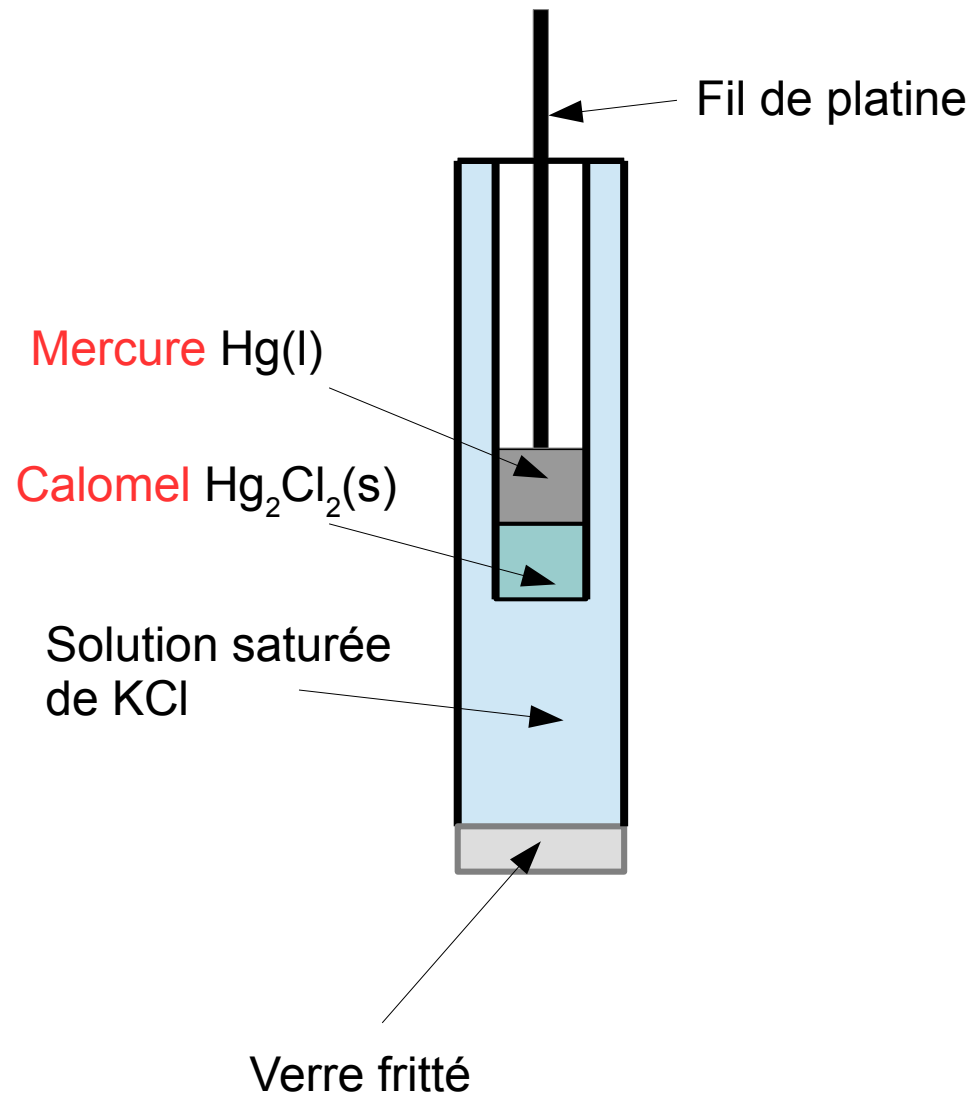


$$E_{\text{ECS}} = 0.241 \text{ V} \text{ à } T = 25^\circ\text{C}$$

(sous entendu par rapport à l'ESH)

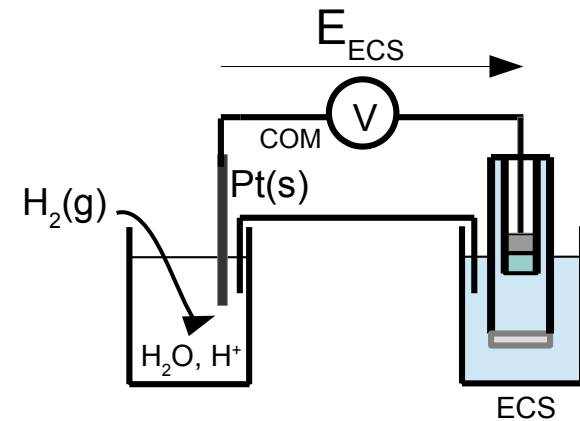


### 1.3 – Électrode au calomel saturé



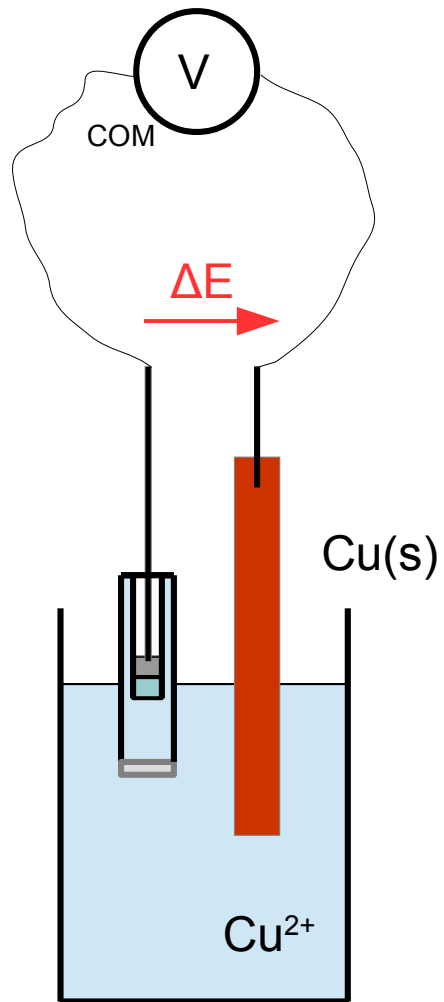
$$E_{\text{ECS}} = 0.241 \text{ V} \quad \text{à } T = 25^\circ\text{C}$$

(sous entendu par rapport à l'ESH)

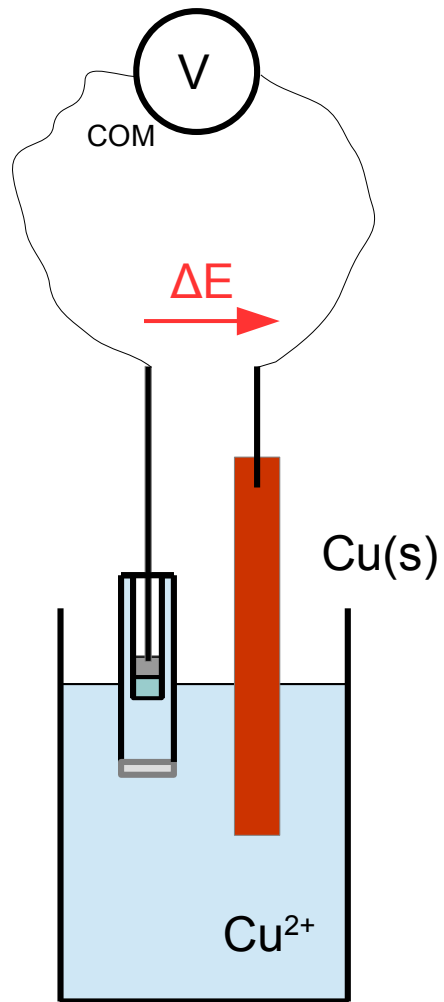


Potentiel fixe à T donnée !

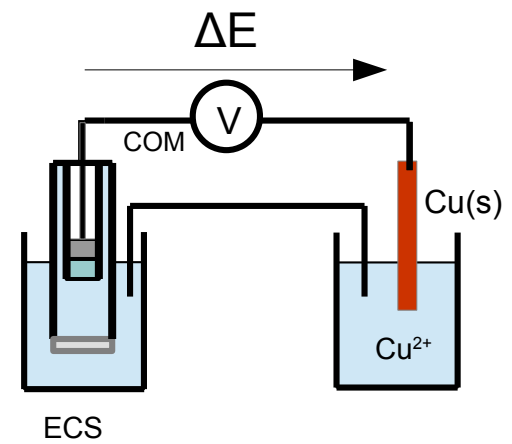
### 1.3 – Électrode au calomel saturé



### 1.3 – Électrode au calomel saturé

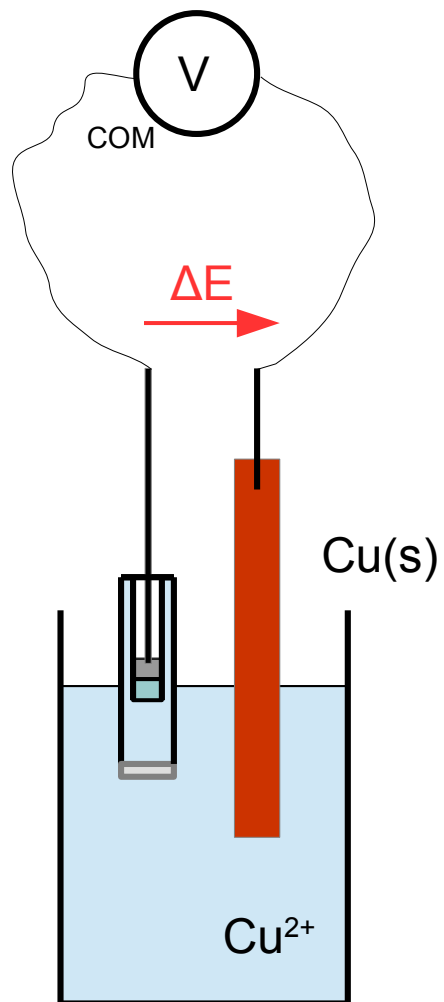


équivalent à



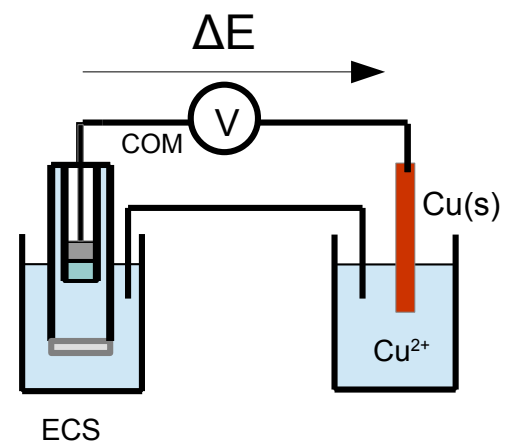


### 1.3 – Électrode au calomel saturé

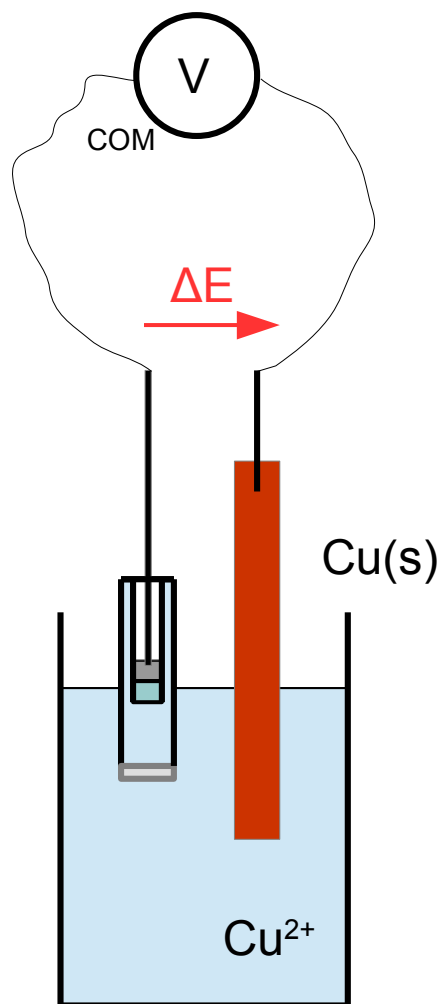


$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) - E_{\text{ECS}}$$

équivalent à



### 1.3 – Électrode au calomel saturé

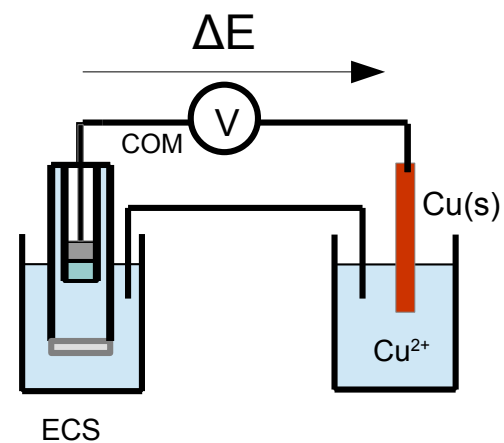


$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) - E_{\text{ECS}}$$

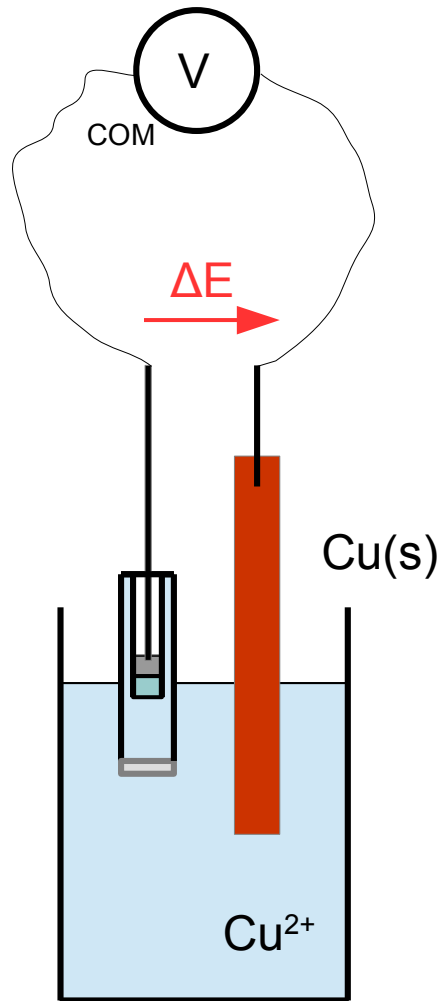
$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = \Delta E + E_{\text{ECS}}$$

par rapport à l'ESH

équivalent à



### 1.3 – Électrode au calomel saturé

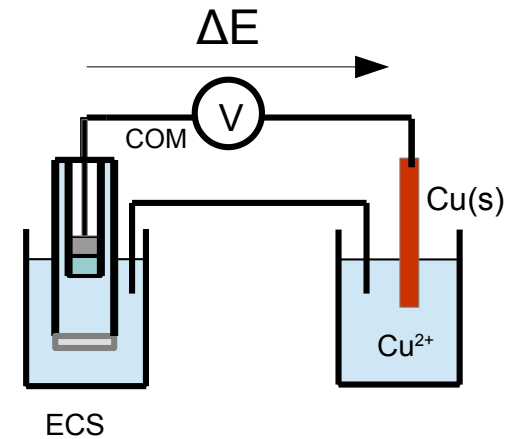


$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) - E_{\text{ECS}}$$

$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = \Delta E + E_{\text{ECS}}$

par rapport à l'ESH

équivalent à



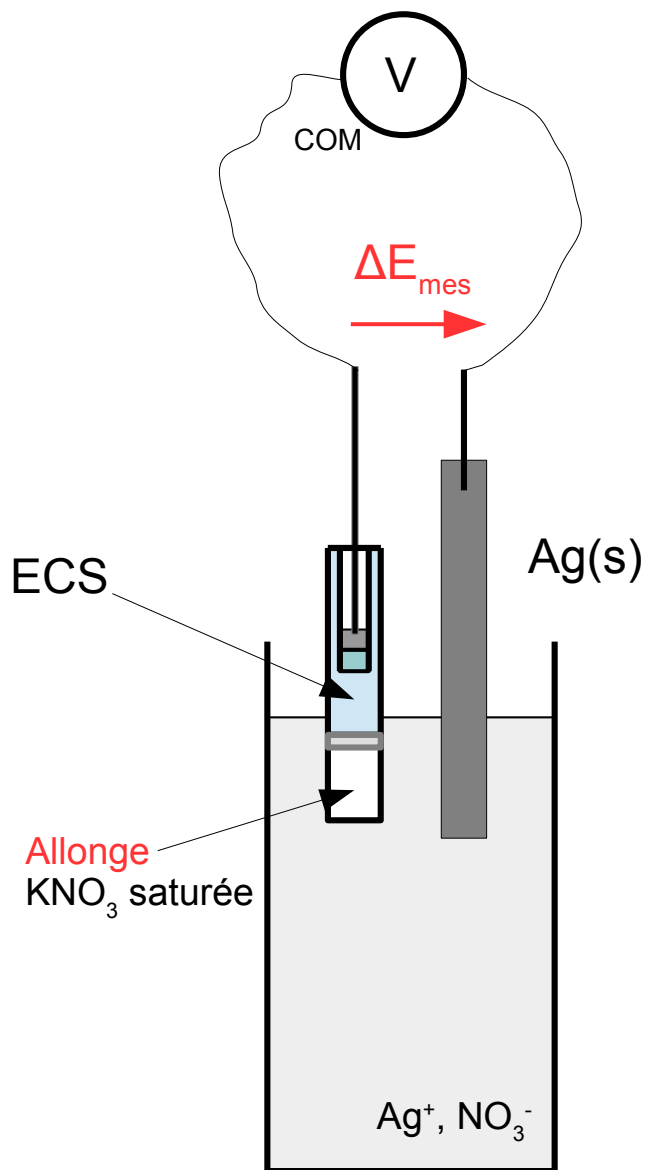
On peut donc mesurer un potentiel d'électrode en utilisant une autre électrode de potentiel connu.

Peut-on relier la grandeur mesurée  $E$   
à une information sur la composition chimique de l'électrode ?

## 2. Relation de Nernst

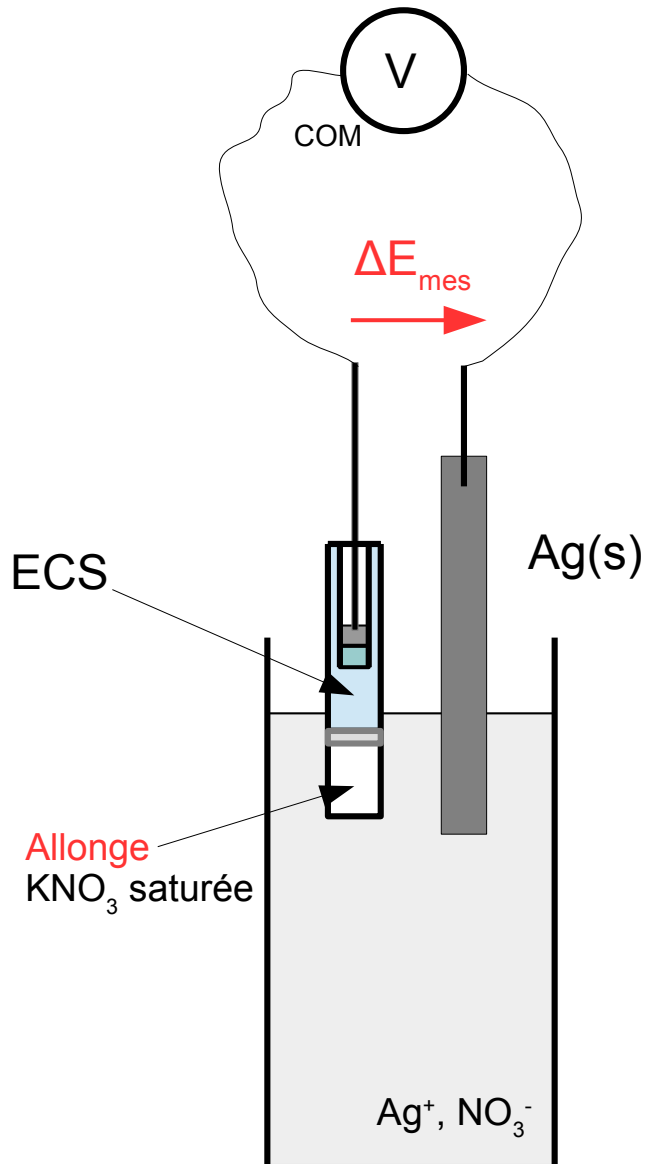
## 2.1 – Mise en évidence expérimentale

Montage :



## 2.1 – Mise en évidence expérimentale

Montage :



Principe :

Tracer  $E = \Delta E_{\text{mes}} + E_{\text{ECS}} = f(\log_{10}[\text{Ag}^+])$

Solution	1	2	3	4
$[\text{Ag}^+]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$
$\log_{10} [\text{Ag}^+]$	-2,0	-3,0	-3,3	-4,0
$\Delta E_{\text{mes}}$ (V)				
E (V)				

On prend  $E_{\text{ECS}} = 0,241 \text{ V}$

## 2.2 – Énoncé de la relation de Nernst

Soit une électrode dans laquelle on trouve les deux espèces du couple Ox/Rd.

## 2.2 – Énoncé de la relation de Nernst

Soit une électrode dans laquelle on trouve les deux espèces du couple Ox/Rd.

On écrit la demi-équation de réduction :  $a \text{ Ox} + b \text{ B} + n e^- = c \text{ Rd} + d \text{ D}$



## 2.2 – Énoncé de la relation de Nernst

Soit une électrode dans laquelle on trouve les deux espèces du couple Ox/Rd.

On écrit la demi-équation de réduction :  $a \text{ Ox} + b \text{ B} + n e^- = c \text{ Rd} + d \text{ D}$

La loi de Nernst donne le potentiel d'électrode :

$$E(\text{Ox/Rd}) = E^\circ(\text{Ox/Rd}, T) + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b}{[\text{Rd}]^c [\text{D}]^d}$$

## 2.2 – Énoncé de la relation de Nernst

Soit une électrode dans laquelle on trouve les deux espèces du couple Ox/Rd.

On écrit la demi-équation de réduction :  $a \text{ Ox} + b \text{ B} + n e^- = c \text{ Rd} + d \text{ D}$

La loi de Nernst donne le potentiel d'électrode :

$$E(\text{Ox/Rd}) = E^\circ(\text{Ox/Rd}, T) + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b}{[\text{Rd}]^c [\text{D}]^d}$$

$E^\circ(\text{Ox/Rd}, T)$  : potentiel standard (température T, pression p = 1 bar)

$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  : constante de Faraday

n nombre d'électrons captés par l'oxydant

R constante des gaz parfaits

## 2.2 – Énoncé de la relation de Nernst

Soit une électrode dans laquelle on trouve les deux espèces du couple Ox/Rd.

On écrit la demi-équation de réduction :  $a \text{ Ox} + b \text{ B} + n e^- = c \text{ Rd} + d \text{ D}$

La loi de Nernst donne le potentiel d'électrode :

$$E(\text{Ox/Rd}) = E^\circ(\text{Ox/Rd}, T) + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b}{[\text{Rd}]^c [\text{D}]^d}$$

$E^\circ(\text{Ox/Rd}, T)$  : potentiel standard (température T, pression p = 1 bar)

F = 96500 C.mol<sup>-1</sup> : constante de Faraday

n nombre d'électrons captés par l'oxydant

R constante des gaz parfaits

Pour T = 25°C :  $\frac{RT \ln(10)}{F} \simeq 0,059 \text{ V}$

## 2.2 – Énoncé de la relation de Nernst

Soit une électrode dans laquelle on trouve les deux espèces du couple Ox/Rd.

On écrit la demi-équation de réduction :  $a \text{ Ox} + b \text{ B} + n e^- = c \text{ Rd} + d \text{ D}$

La loi de Nernst donne le potentiel d'électrode :

$$E(\text{Ox/Rd}) = E^\circ(\text{Ox/Rd}, T) + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b}{[\text{Rd}]^c [\text{D}]^d}$$

$E^\circ(\text{Ox/Rd}, T)$  : potentiel standard (température T, pression p = 1 bar)

F = 96500 C.mol<sup>-1</sup> : constante de Faraday

n nombre d'électrons captés par l'oxydant

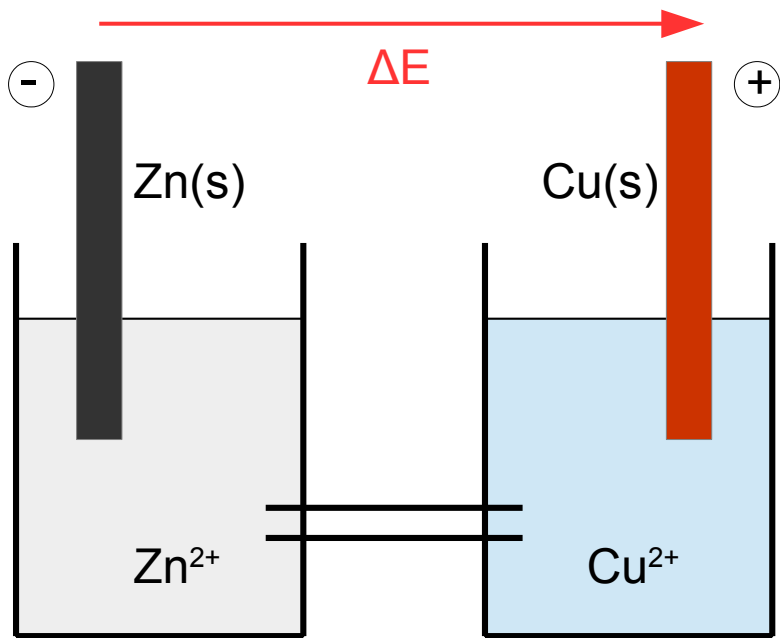
R constante des gaz parfaits

Pour T = 25°C :  $\frac{RT \ln(10)}{F} \simeq 0,059 \text{ V}$

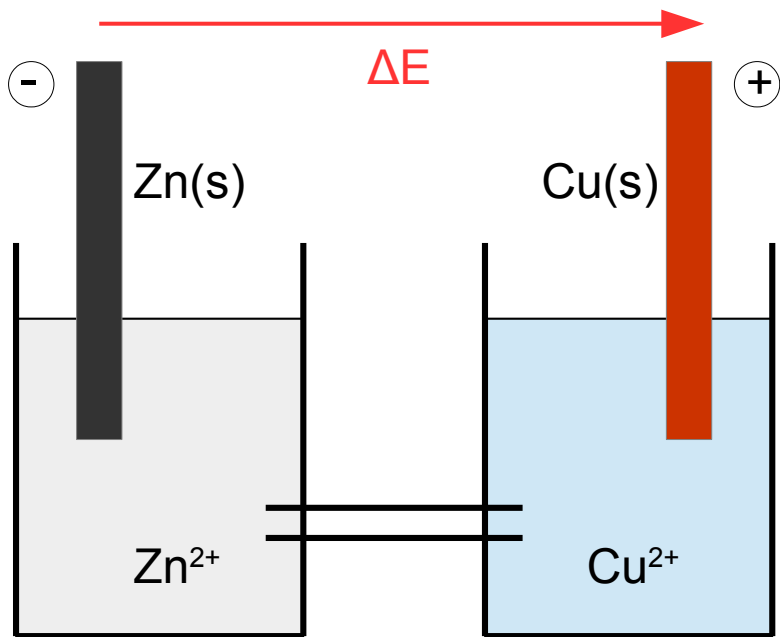


**EXEMPLES !**

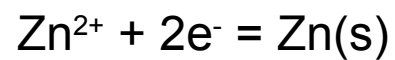
## 2.3 – Polarité et force électromotrice d'une pile



## 2.3 – Polarité et force électromotrice d'une pile

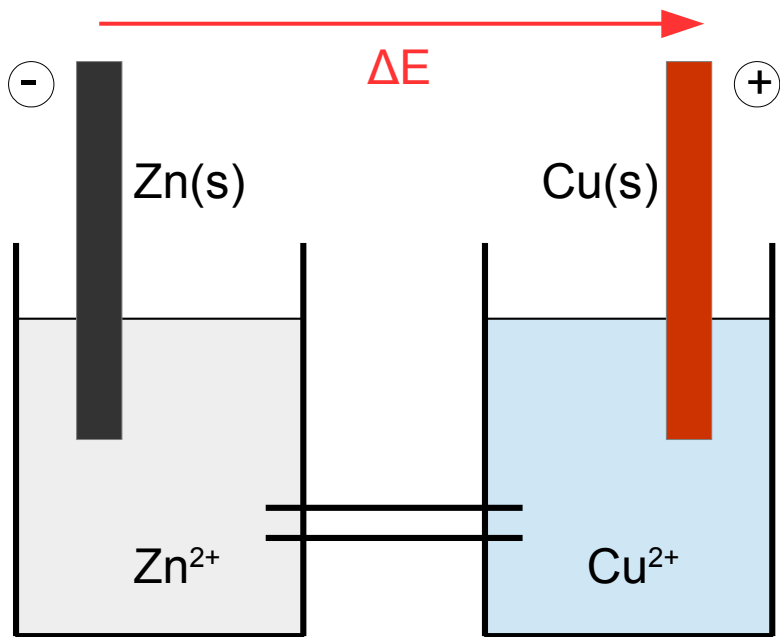


Relation de Nernst à l'anode :

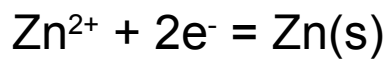


$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}, 298\text{K}) + \frac{0,059}{2} \log_{10}[\text{Zn}^{2+}]$$

## 2.3 – Polarité et force électromotrice d'une pile

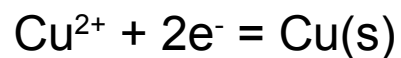


Relation de Nernst à l'anode :



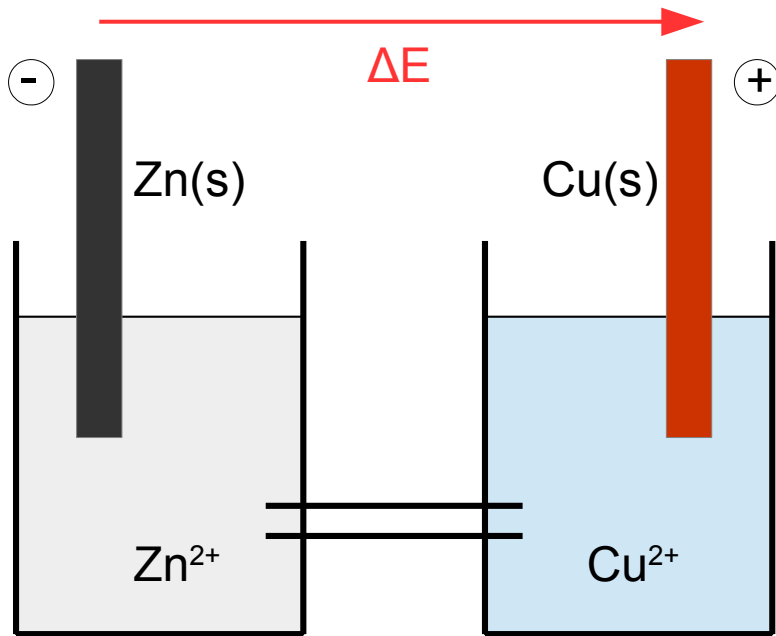
$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}, 298\text{K}) + \frac{0,059}{2} \log_{10}[\text{Zn}^{2+}]$$

Relation de Nernst à la cathode :



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}, 298\text{K}) + \frac{0,059}{2} \log_{10}[\text{Cu}^{2+}]$$

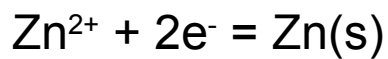
## 2.3 – Polarité et force électromotrice d'une pile



Si  $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$  :

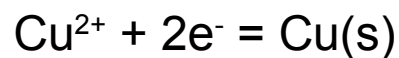
$$\Delta E = \Delta E^\circ$$

Relation de Nernst à l'anode :



$$E(Zn^{2+}/Zn(s)) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn(s), 298 K) + \frac{0,059}{2} \log_{10}[Zn^{2+}]$$

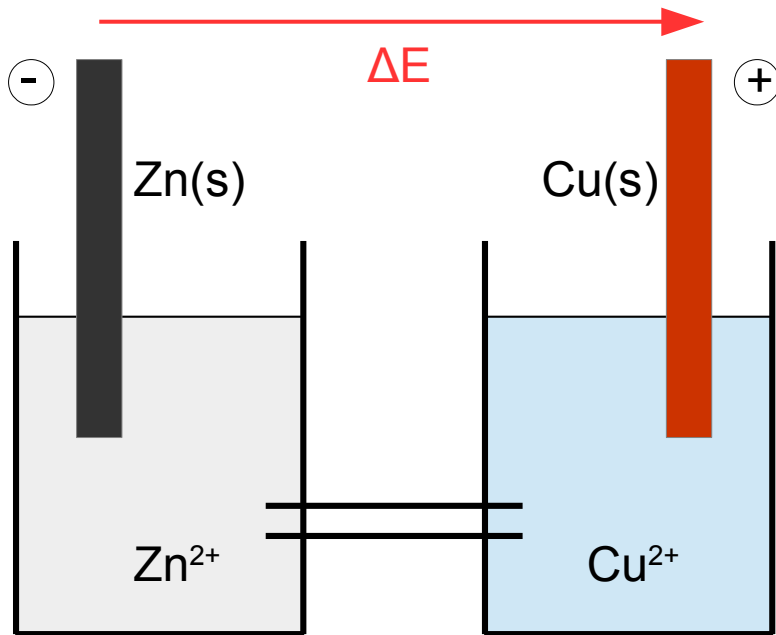
Relation de Nernst à la cathode :



$$E(Cu^{2+}/Cu(s)) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s), 298 K) + \frac{0,059}{2} \log_{10}[Cu^{2+}]$$



## 2.3 – Polarité et force électromotrice d'une pile



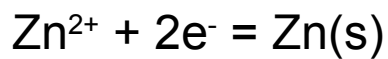
Si  $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$  :  $\Delta E = \Delta E^\circ$

A.N. :  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0,76 \text{ V}$

- on retrouve bien la polarité de la pile

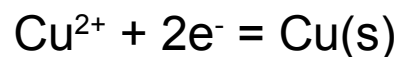
- on calcule  $\Delta E = 1,1 \text{ V}$

Relation de Nernst à l'anode :



$$E(Zn^{2+}/Zn(s)) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn(s), 298 K) + \frac{0,059}{2} \log_{10}[Zn^{2+}]$$

Relation de Nernst à la cathode :



$$E(Cu^{2+}/Cu(s)) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s), 298 K) + \frac{0,059}{2} \log_{10}[Cu^{2+}]$$

La Relation de Nernst constitue un modèle du potentiel d'électrode  $E$ .

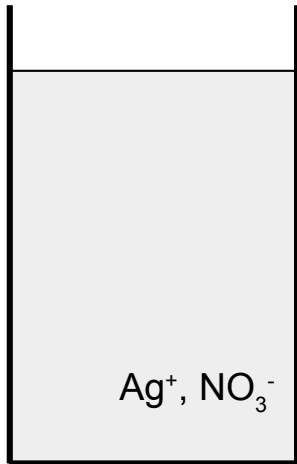
A température fixée,  $E$  ne dépend plus que de la composition de l'électrode.

$E$  peut donc servir à mesurer des concentrations/pressions, à détecter des espèces.

### 3. Capteurs électrochimiques

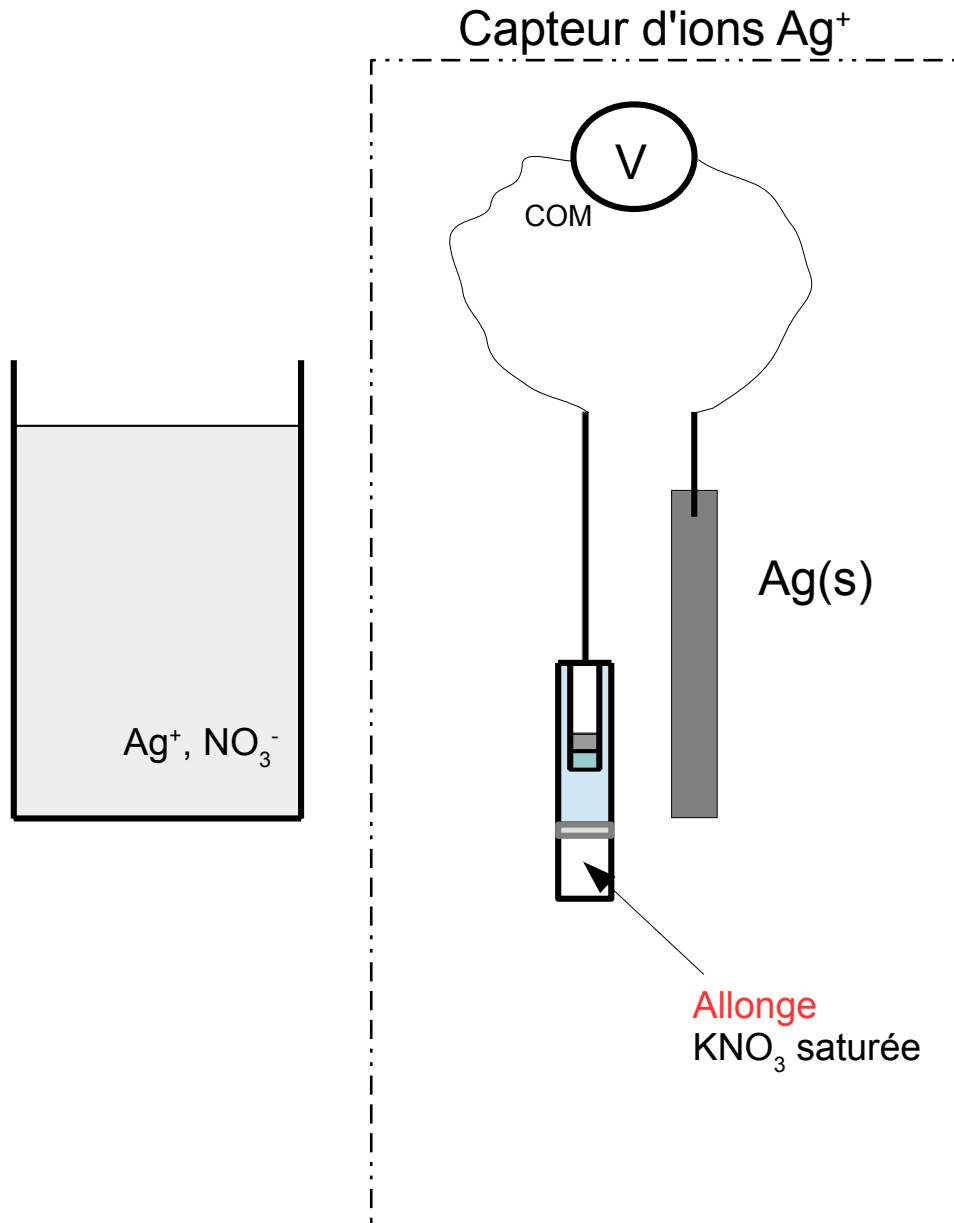
### 3.1 – Dosage potentiométrique. Sélectivité d'un capteur.

On veut mesurer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  d'une solution inconnue de nitrate d'argent.



### 3.1 – Dosage potentiométrique. Sélectivité d'un capteur.

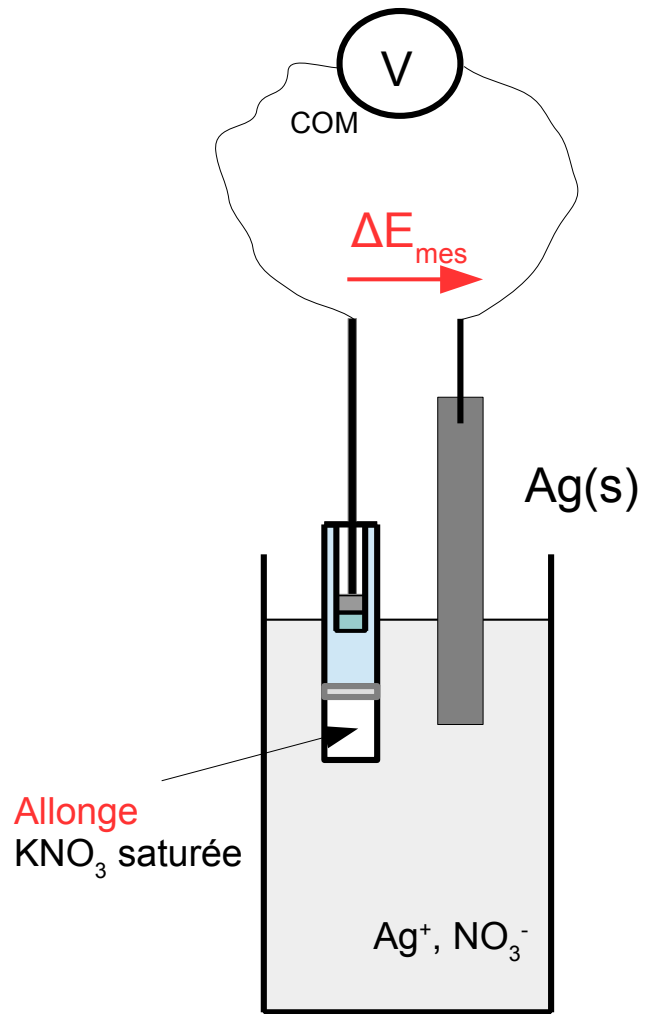
On veut mesurer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  d'une solution inconnue de nitrate d'argent.



Plonger le capteur dans une solution contenant les ions  $\text{Ag}^+$  va générer un faible courant électrique qui va circuler dans le voltmètre.

### 3.1 – Dosage potentiométrique. Sélectivité d'un capteur.

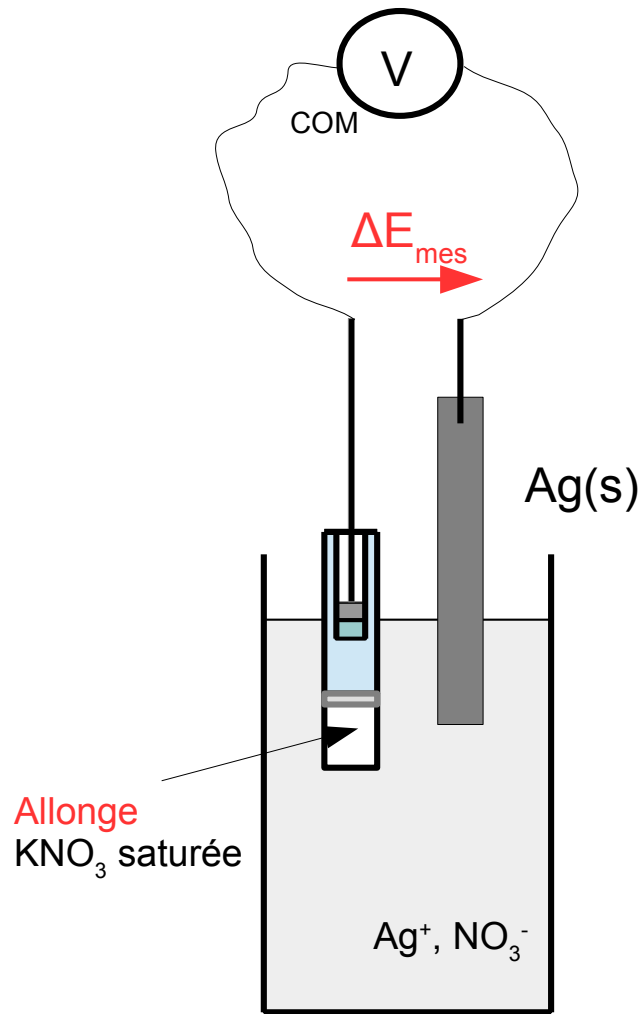
On veut mesurer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  d'une solution inconnue de nitrate d'argent.



Plonger le capteur dans une solution contenant les ions  $\text{Ag}^+$  va générer un faible courant électrique qui va circuler dans le voltmètre.

### 3.1 – Dosage potentiométrique. Sélectivité d'un capteur.

On veut mesurer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  d'une solution inconnue de nitrate d'argent.



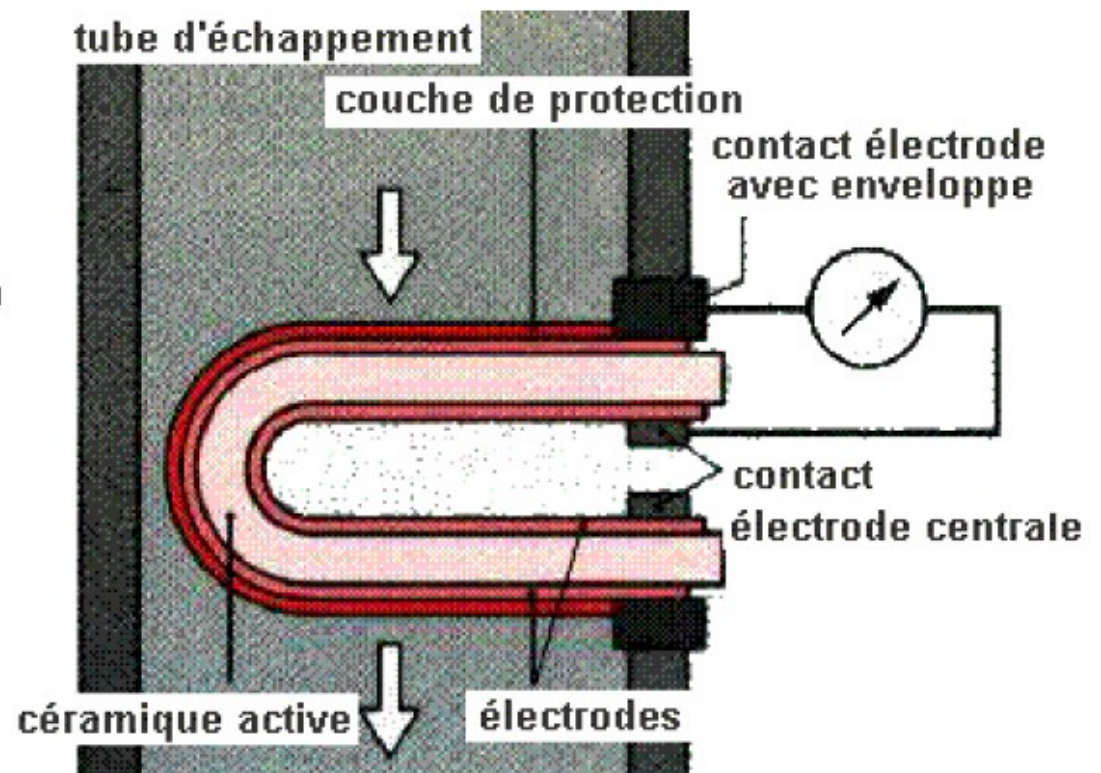
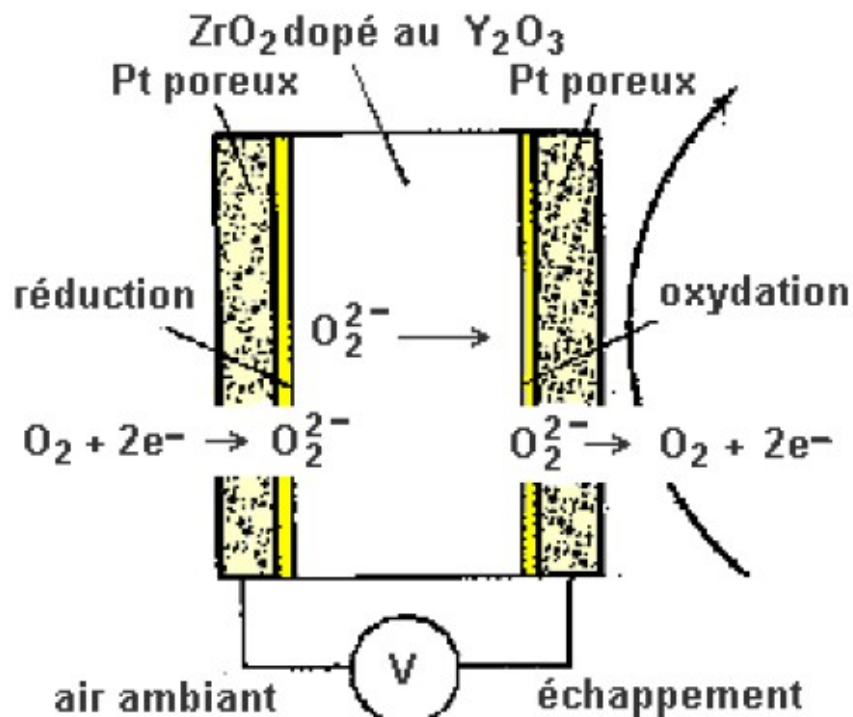
Plonger le capteur dans une solution contenant les ions  $\text{Ag}^+$  va générer un faible courant électrique qui va circuler dans le voltmètre.

Le capteur réalisé est **sélectif** :

- insensible aux ions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$  présents,
- sensible seulement aux ions  $\text{Ag}^+$ .

### 3.3 – Mesure de la teneur en $O_2$ de gaz d'échappement : sonde lambda

Couple  $O_2(g)/O_2^{2-}$  (ion peroxyde) :  $O_2(g) + 2e^- = O_2^{2-}$

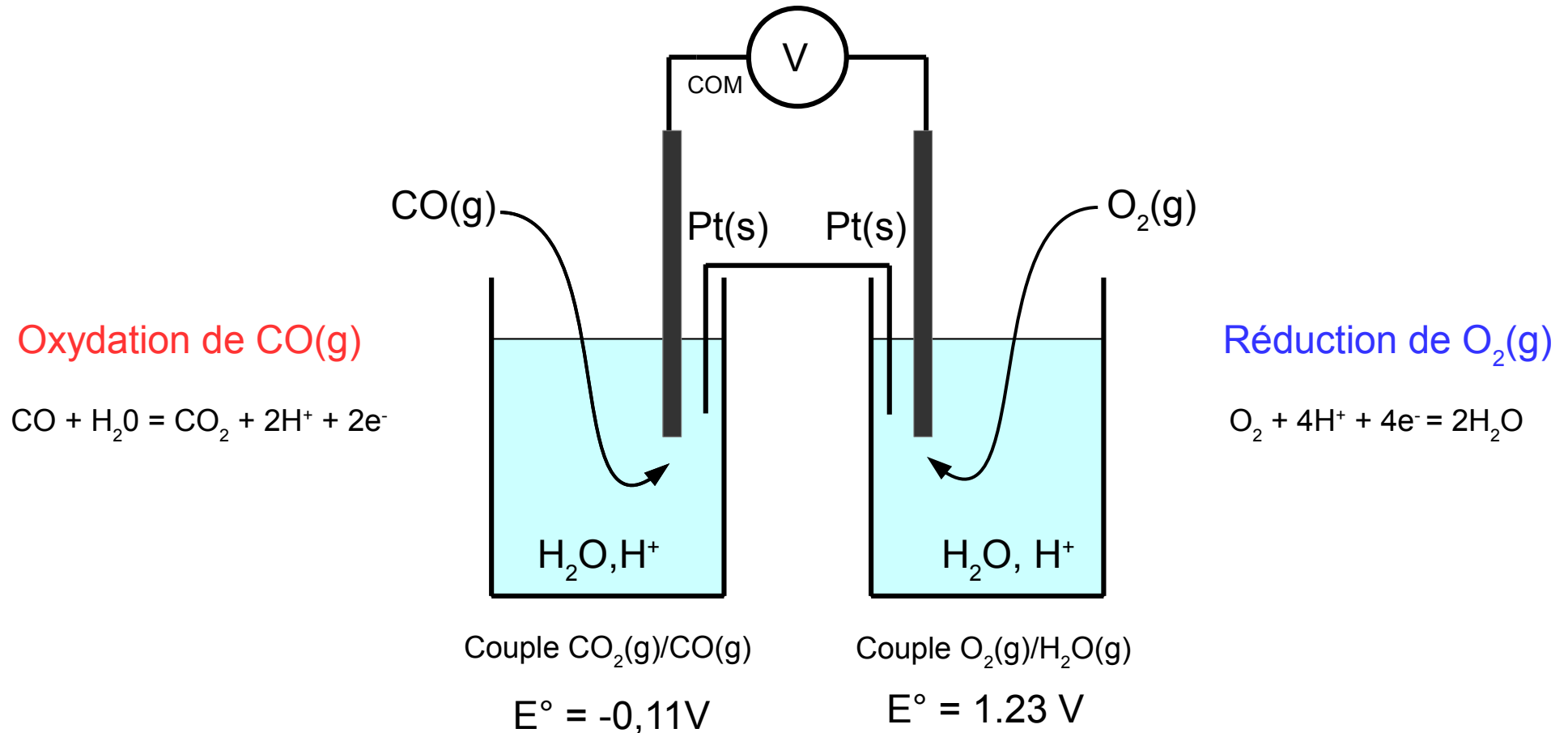


Si la pression en  $O_2$  est différente d'une électrode à l'autre, la sonde lambda génère une force électromotrice.

Tension délivrée par la sonde si  $\lambda \neq 1$  : asservissement de la pompe à injection.

### 3.4 – Détecteurs de fumée électrochimiques

Modèle d'un détecteur de monoxyde de carbone.



En présence de monoxyde de carbone, le voltmètre détecte une tension, qui peut servir à alimenter une alarme ...

Apport de  $\text{O}_2$  nécessaire, sinon réduction des ions  $\text{H}^+$  et production de  $\text{H}_2(\text{g})$  (si  $\text{CO(g)}$  présent).