

## TP 5. Capteurs électrochimiques

Électrode membrane sensible aux ions  $H^+$  → Il faut le mettre dans un bocal avec de l'eau distillée. Ne pas le laisser à l'air libre. L'électrode qu'on a au labo a la ref. incorporée.

### ① Vérification de la loi de Nernst

On suit l'évolution du potentiel d'électrode du couple  $Ag^+/Ag(s)$  pour différentes concentrations en ions argent.

On utilise une solution de nitrate d'argent  $AgNO_3$  mère à  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ .

On prépare 5 solutions à différentes concentrations, en ions  $Ag^+$ .

Solution N°	1	2	3	4	5
sol mère		20 mL / n°1	5 mL / n°1	20 mL / n°2	20 mL / n°3
Concent (mol/L)	0,1	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$E' = E - E_{cs}$					

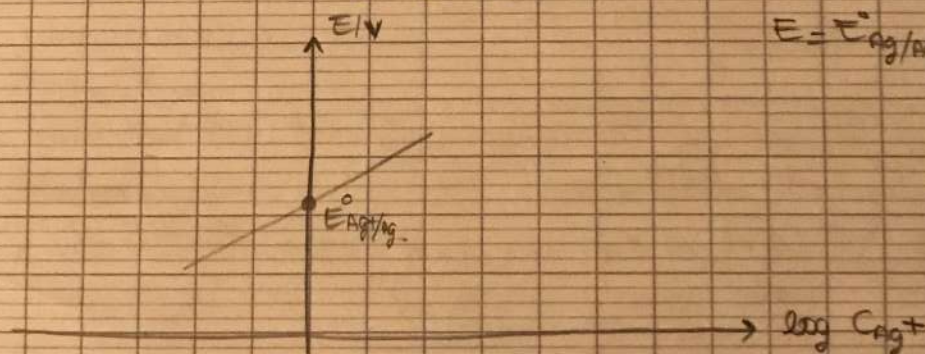
on mesure jusqu'à 100 mL

$$E_{cs} = 0,241 \text{ V}$$

représentation de

$$E = E' + E_{ECS}$$

$$E = f(\log C_{Ag^+})$$



$$E = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,059 \cdot \log \frac{[Ag^+]}{c^0}$$

$$E^{\circ}_{Ag^+/Ag} \text{ théorique} = 0,8 \text{ V}$$

On ne trouve pas 0,8 V exactement → parler de la force ionique, on ne obtient une valeur plus grande ou plus faible?

avec activités →  $a_{Ag^+} = \gamma_{Ag^+} [Ag^+]$

$$E = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,059 \cdot \log \frac{\gamma_{Ag^+} [Ag^+]}{c^0} \rightarrow E = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,059 \cdot \log \gamma_{Ag^+} + 0,059 \cdot \log \frac{[Ag^+]}{c^0}$$

$$\gamma_{Ag^+} < 1 \text{ donc } \log \gamma_{Ag^+} < 0 \text{ donc } E^{\circ}_{\text{trouvée}} < E^{\circ}_{Ag/Ag^+}$$

$E^{\circ}_{\text{trouvée}}$  (adonnée à l'origine)



## ② Titrage ions chlorure serum physiologique (potentiométrique)

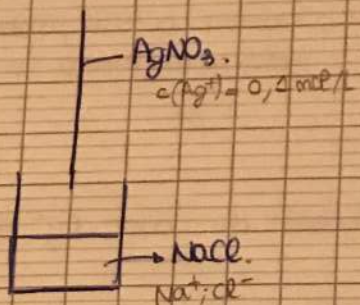
on sait que  $[NaCl] = 0,15 \text{ mol/L}$  (car 0,9% en masse)

à l'équivalence  $n(Ag^+) = n(Cl^-)$

$$C_{Ag^+} V_{eq} = C_{Cl^-} V_{Cl^-}$$

$$V_{eq} = \frac{0,15 \cdot 400 \times 10^{-3}}{0,2} = 0,15 \text{ L} = 150 \text{ mL}$$

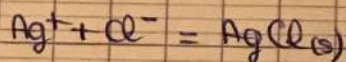
on dilue 10 fois !!



Titrage par potentiométrie:

- Prélever 10 mL de la solution de sérum physiologique et les transférer dans un bécher. Ajouter 90 mL d'eau distillée (on a dilué 10 fois!).
- Dosé par la solution de  $AgNO_3$  en notant le potentiel de la solution après chaque addition de 1 mL de sel titrant.
- Faire des additions de 0,1 ou 0,2 mL à proximité du point d'équivalence.

Avant l'équivalence on a une petite quantité d'ions  $Ag^+$  très faible, le potentiel varie très peu. Au point équivalent on a une solution saturée en chlorure d'argent.



$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

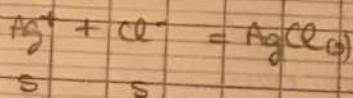
	$C_{Ag^+} \text{ (mol/L)}$	$C_{Cl^-} \text{ (mol/L)}$
$t=0$	0	
$V < V_{eq}$	$K_s \approx 0$ $[Cl^-] \text{ (très élevée en } AgCl(s))$	$C_{Cl^-} V_{Cl^-} - C_{Ag^+} V_{Ag^+}$ $V_{tot}$
$V = V_{eq}$	$\sqrt{K_s}$	
$V > V_{eq}$	$C_{Ag^+} V_{Ag^+} - C_{Cl^-} V_{Cl^-}$ $V_{tot}$	$\frac{K_s}{[Ag^+]} \approx 0$

À l'équivalence:

$$n(Ag^+) = n(Cl^-)$$

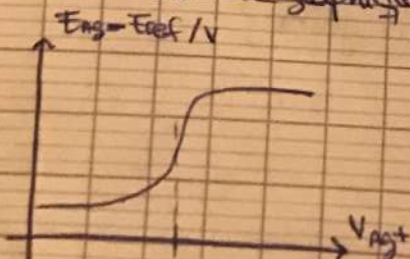
$$\text{et } V_{tot} = V_{Ag^+} + V_{Cl^-}$$

la concentration en  $Ag^+$  est la même que celle du  $Cl^-$ .



$$K_s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s}$$

On obtient le graphique suivant:



$$V_{eq} = 10,35 \text{ mL}$$

exp



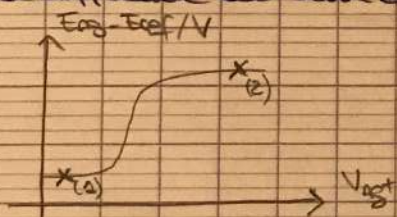
# Caler graphique

Pour mesurer  $K_s \rightarrow$  l'ordonnée du point équivalent est difficile à trouver  
il n'est donc pas possible de le calculer grâce à l'équation:

$$E_{Ag} - E_{ref} = E_{Ag}^{\circ} - E_{ref} + 0,059 \log \sqrt{K_s}$$

Plage trop grande,  
on s'arrête pas trop

- Une des méthodes: prendre deux points situés de part et d'autre du point équivalent par lesqels  $E_{(Ag)}$  est relativement précise.  
La différence des deux expressions conduit à la détermination de  $K_s$ .



	V	E
Pour exemple $V_{Ag^+} = 10 \text{ mL} \rightarrow$	Avant l'équivalence (1) 155 mV	$E(1) = E_{Ag}^{\circ} - E_{ref} + 0,059 \cdot \log \left[ K_s \cdot \frac{V_{TOT1}}{C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} - (C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+})} \right] \cdot x_1$ $V_{TOT} = 100 + 10$
$V_{Ag^+} = 22 \text{ mL} \rightarrow$	Après l'équivalence (2) 453 mV	$E(2) = E_{Ag}^{\circ} - E_{ref} + 0,059 \cdot \log \left[ \frac{(C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}) - C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-}}{V_{TOT2}} \right] \cdot x_2$ $V_{TOT} = 100 + 22$

On fait la différence de ces deux expressions:

$$E(2) - E(1) = 0,059 \cdot \log \left[ \frac{x_2 / V_{TOT2}}{K_s \cdot \frac{V_{TOT1}}{x_1}} \right] = 0,059 \cdot \log \left[ \frac{x_1 \cdot x_2}{K_s \cdot V_{TOT1} \cdot V_{TOT2}} \right]$$

On connaît  $V_{TOT1}$ ,  $V_{TOT2}$ ,  $x_1$  et  $x_2$ .

On trouve alors  $K_s$ .



⚠ Ne pas jeter le nitrate d'argent  
par le cabinet !

Expérimentalement on trouve :

$$E(2) - E(1) = 453 - 155 = 298 \text{ mV}$$

$$x_1 = \underbrace{C_{\text{Cl}^-}}_{0,15 \text{ mol/L}} \cdot \underbrace{V_{\text{Cl}^-}}_{20 \text{ mL}} - \underbrace{C_{\text{Ag}^+}}_{0,1 \text{ mol/L}} \cdot \underbrace{V_{\text{Ag}^+}}_{20 \text{ mL}} = 0,15 \cdot 10^{-2} - 0,1 \cdot 10^{-2} = 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$x_2 = \underbrace{C_{\text{Ag}^+}}_{0,1 \cdot 22 \cdot 10^{-3}} \cdot \underbrace{V_{\text{Ag}^+}}_{20 \text{ mL}} - \underbrace{C_{\text{Cl}^-}}_{0,15 \cdot 10^{-2}} \cdot \underbrace{V_{\text{Cl}^-}}_{20 \text{ mL}} = 0,22 \cdot 10^{-2} - 0,15 \cdot 10^{-2} = 0,07 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$V_{\text{tot}1} = 110 \text{ mL}$$

$$V_{\text{tot}2} = 122 \text{ mL}$$

mal  
expression  
mal

$$E(2) - E(1) = 0,059 \cdot \log \left[ \frac{K_s \cdot V_{\text{tot}1} \cdot V_{\text{tot}2}}{x_1 \cdot x_2} \right]$$

$$\frac{-(E(2) - E(1))}{0,059} = \log \left[ \frac{K_s \cdot V_{\text{tot}1} \cdot V_{\text{tot}2}}{x_1 \cdot x_2} \right] \rightarrow K_s = \frac{x_1 \cdot x_2}{V_{\text{tot}1} \cdot V_{\text{tot}2}} \cdot 10^{\frac{(E(2) - E(1))}{0,059}}$$

$$K_s = \frac{0,05 \cdot 0,07 \cdot 10^{-4}}{110 \cdot 122 \cdot 10^{-6}} \cdot 10^{\frac{(-298 \cdot 10^{-3})}{0,059}} \rightarrow K_{s, \text{exp}} = 2,32 \times 10^{-10}$$

$$pK_{s, \text{théorique}} = 9,75 \Rightarrow K_{s, \text{th}} = 1,78 \times 10^{-10}$$

### ③ Étalonage du pH-mètre.

On va utiliser 4 solutions tampon à pH connu.

On avait pH = 4, 7 et 10.

On a fait une solution tampon à pH = 8,4. → on regarde dans le livre

Borax à 0,025 mol/L ⊕ HCl à  $1 \times 10^{-4}$  mol/L

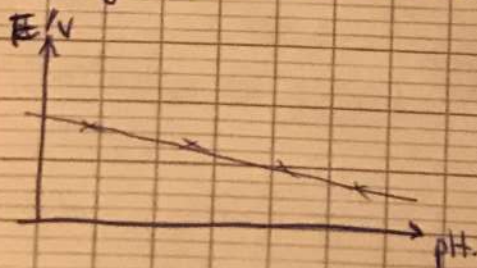
TONNEAU

50 mL de Borax ⊕ 16,6 mL de HCl.

pipette jaugée

bulbette

On fait une courbe d'étalonnage avec latis plo.

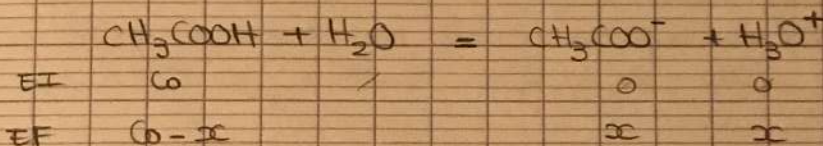


Il faut évidemment ne pas  
étalonner le pH-mètre



Collier  
graphique

Nous allons calculer le pH d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de  $C_0 =$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pK_a = 4,76 \rightarrow K_a = 10^{-4,76}$$

$$\log K_a = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pK_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \rightarrow \text{pH} = pK_a + \log \frac{x}{C_0 - x}$$

$x$   
négligeable

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} \rightarrow x = \sqrt{C_0 \cdot K_a}$$

$C_0 - x$   
négl

on obtient alors :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{\sqrt{C_0 \cdot K_a}}{C_0}$$

attendu

On compare cette valeur théorique par rapport à la valeur trouvée sur la courbe d'étalonnage. Il faut évidemment mesurer le potentiel de la solution et après reporter le pH sur la courbe.

On trouve expérimentalement par  $C_0 =$  ——— pH autre 2,9 et 3,1