

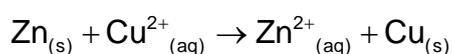
Les capteurs électrochimiques

1. Rappels sur les piles

Une pile est constituée de deux électrodes et d'un pont salin qui assure la conduction du courant entre les deux électrodes.

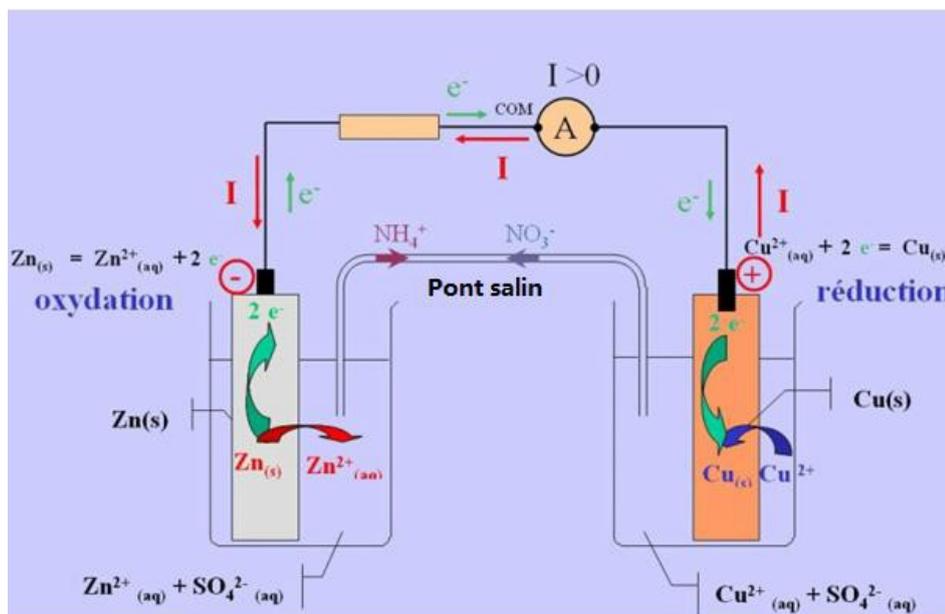
Exemple : une pile Daniell qui fait intervenir les couples du cuivre et du zinc

Equation globale de fonctionnement de la pile Daniell :



- A l'électrode de cuivre a lieu une réduction : c'est la cathode.

- A l'électrode de zinc a lieu une oxydation : c'est l'anode.



Le courant électrique est dû au déplacement des électrons dans les fils de connexion et au déplacement des ions dans les solutions et le pont salin.

Le courant circule, dans les fils de connexion, de la cathode vers l'anode : la cathode est le pôle + de la pile et l'anode le pôle-

La tension électrique mesurée aux bornes des électrodes de la pile est la force électromotrice ou f.e.m. aussi appelée tension à vide.

2. Notion de potentiel d'électrode

2.1. Mesure d'un potentiel

L'association entre un métal noté M et l'ion M^{n+} en solution constitue une électrode.

Chaque électrode met en jeu un couple redox dont le potentiel d'électrode, noté E, est déterminé.

Le potentiel d'électrode ne peut pas être mesuré directement : la différence de potentiels est mesurée entre l'électrode de mesure et une autre électrode dont le potentiel est connu et constant, dite électrode de référence.

Le potentiel d'électrode E d'un couple oxydant/réducteur correspond à la différence de potentiels entre l'électrode et l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Le potentiel standard noté E° est mesuré dans les conditions standard ($P = 1,0$ bar et concentrations égales à 1 mol.L^{-1})

Quelques électrodes de référence et valeur de leur potentiel à 25°C :

- Electrode standard à hydrogène (ESH) : 0,00 V
- Electrode au calomel saturé (ECS) : 0,2444 V
- Electrode au sulfate mercureux saturé : 0,656 V

2.2. Paramètres d'influence

Le potentiel d'électrode est sensible à la température et à la concentration des ions oxydants et réducteurs en solution.

2.3. Influence de la concentration : relation de Nernst

Il est possible de calculer le potentiel d'électrode, en utilisant la relation de Nernst.

La relation de Nernst, associée à la demi-équation du couple Ox/Red mis en jeu : $a \text{Ox} + b \text{B} + n e^- = c \text{Red} + d \text{D}$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}]^a \times [\text{B}]^b}{[\text{Red}]^c \times [\text{D}]^d} \right)$$

$E(\text{Ox/Red})$: potentiel du couple Ox/Red exprimé en volt

$E^0(\text{Ox/red})$: potentiel standard du couple exprimé en volt

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox

$[\text{Ox}]$: concentration de l'oxydant sous forme ionique en solution exprimée en mol.L^{-1}

$[\text{Red}]$: concentration du réducteur sous forme ionique en solution exprimée en mol.L^{-1}

R : constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

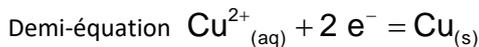
F : constante de Faraday = 96500 C.mol^{-1}

T : température de l'expérience en K

A 25°C , la relation de Nernst s'écrit plus simplement :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}]^a \times [\text{B}]^b}{[\text{Red}]^c \times [\text{D}]^d} \right)$$

Exemple : relation de Nernst à 25°C pour le couple Cu^{2+}/Cu



Potentiel du couple : $E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}]$

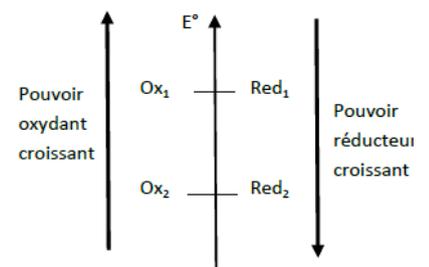
En effet, lorsque des espèces chimiques solides interviennent dans la demi-équation, leur concentration est remplacée par la valeur 1 dans la relation de Nernst.

3. Comment prévoir le sens d'évolution spontanée d'une transformation ?

Les couples ox/red sont classés sur un axe vertical en fonction de la valeur de leur potentiel d'électrode standard E^0 .

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.

4. Prévoir les polarités d'une pile et son évolution lors de son fonctionnement

4.1. Potentiel d'électrode et force électromotrice d'une pile

Les polarités d'une pile sont liées aux potentiels d'électrode de chaque demi-pile.

La connaissance de la valeur des potentiels d'électrode (par détermination expérimentale ou par calcul grâce à la relation de Nernst) va nous permettre d'attribuer une polarité à chaque électrode selon la convention suivante :

- L'électrode de plus haut potentiel, noté E^+ , sera le pôle positif de la pile.
- L'électrode de potentiel le plus faible, noté E^- , sera le pôle négatif de la pile.

La force électromotrice (f.e.m.) de la pile est définie comme la différence de potentiels entre le pôle positif et pôle négatif :

$$fem = E^+ - E^-$$

Par conséquent, la f.e.m. d'une pile est toujours positive.

Remarque : le potentiel d'électrode d'un couple est en fait la f.e.m d'une pile constituée de l'électrode de ce couple et de l'électrode standard à hydrogène (ESH).

4.2. Sens d'évolution de la réaction qui a lieu au sein d'une pile.

Les électrons sont libérés par l'électrode négative, et se déplacent vers l'électrode positive à l'extérieur de la pile dans le circuit électrique.

Au pôle – de la pile : il y a perte d'électron(s), ce qui correspond à une oxydation. L'électrode qui est le siège d'une oxydation est nommée anode. $Red_2 \rightarrow Ox_2 + ne^-$

Au pôle + de la pile : Il y a gain d'électron(s), ce qui correspond à une réduction. L'électrode qui est le siège d'une réduction est nommée la cathode. $Ox_1 + ne^- \rightarrow Red_1$

On en déduit le sens d'évolution spontané de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu au sein de la pile.



5. Electrodes spécifiques présentes dans les capteurs

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 Ag^+

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

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

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

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.