

Les Réactions d'oxydoréduction

L'électrochimie est née vers 1800 avec la découverte du principe de la pile par Alessandro Volta et la réalisation des premières électrolyses dont Michael Faraday fit l'interprétation en 1833. C'est l'allemand Walter Nernst qui établit, en 1889, les bases de la loi qui porte son nom et qui donne l'expression du potentiel d'électrode. Les réactions redox en solution ont de nombreuses applications pratiques telles que les piles, batteries et accumulateurs utilisés quotidiennement, le développement des photographies argentiques, la séparation des ions métalliques en métallurgie ou encore la protection des bateaux contre la corrosion.



I. Oxydants et Réducteurs

1. Caractère oxydant/réducteur des éléments

a. Rappeler comme évolue l'électronégativité au sein de la classification périodique.

b. Compléter les définitions suivantes :

Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de _____.

Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de _____.

Ainsi à chaque oxydant sera associé un réducteur conjugué, et vice versa ; comme chaque base est associée à un acide conjugué.

c. A partir de la position des atomes dans la classification périodique et de leur aptitude à former des ions, en déduire une tendance qu'en au caractère oxydant ou réducteur d'un atome en fonction de son électronégativité.

2. Demi-équation d'oxydoréduction

Un couple oxydant/réducteur est défini par la demi-équation électronique :

L'oxydant Ox et le réducteur Red sont conjugués. Le couple **oxydant/réducteur** (ou couple redox) s'écrit **Ox/Red**.

→ **Méthode pour écrire les demi-équations électroniques en milieu acide :**

- ① Ecrire la demi-équation sous la forme : Ox = Red ;
- ② Ajuster les nombres stœchiométriques α et β pour assurer la conservation des éléments \neq de H et O ;
- ③ Assurer la conservation de l'élément O à l'aide de molécules H₂O ;
- ④ Assurer la conservation de l'élément H à l'aide d'ions H⁺ ;
- ⑤ Assurer la conservation de la charge à l'aide d'électrons.

→ **Méthode pour écrire les demi-équations électroniques en milieu basique :**

Effectuer les étapes ① à ⑤

- ⑥ Ajouter, de part et d'autre de la demi-équation, autant de HO⁻ qu'il n'y a de H⁺.
- ⑦ Faire les éventuelles simplifications nécessaires.

d. Compléter le tableau suivant :

<u>Ox/Red</u>	<u>Oxydant</u>	<u>Réducteur</u>	<u>Demi-équation électronique</u>
Fe ²⁺ / Fe	Ion fer II	Fer métallique	
Cl ₂ / Cl ⁻	Dichlore	Ion chlorure	
S ₄ O ₆ ²⁻ / S ₂ O ₃ ²⁻	Ion tétrathionate	Ion thiosulfate	
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	Ion permanganate	Ion manganèse II	
Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ³⁺	Ion dichromate	Ion chrome III	*
ClO ⁻ / Cl ⁻	Ion hypochlorite	Ion chlorure	
H ₂ O ₂ / H ₂ O	Peroxyde d'hydrogène	Eau	*

* Equation en milieu basique.

e. Compléter le schéma réactionnel suivant :



Donc :

- Une **réduction** est une réaction avec _____.
- Une **oxydation** est une réaction avec _____.

3. Réaction d'oxydoréduction (redox)

Comme pour les protons H^+ , **les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse** {ils existent seulement quelques nanosecondes} et tout électron libéré par un réducteur est capté par un oxydant. Il se produit alors une réaction de transfert d'électrons ou **réaction d'oxydoréduction** [= redox].

L'EQUATION REDOX NE DOIT COMPORTER AUCUN ELECTRON.

Selon les cas, le transfert d'électrons se fait directement au sein de la solution {dans le d'un titrage par exemple} ou indirectement par l'intermédiaire d'un circuit électrique {dans le d'une pile par exemple}.

→ **Méthode pour écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction :**

- ① Identifier les couples mis en jeu ;
- ② Ecrire les demi-équations électroniques mettant en jeu chaque couple ;
- ③ Entourer les espèces réactives ;
- ④ Combiner les demi-équations électroniques de sorte qu'aucun électron n'apparaisse dans l'équation bilan ;
- ⑤ Faire les éventuelles simplifications nécessaires.

Le contrôle de l'alcoolémie d'un automobiliste peut se faire au moyen d'un **éthylotest chimique**.

Peu après avoir été consommé, l'éthanol passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées avec une concentration en alcool **2100 fois plus faible que dans le sang**.

Un éthylotest jetable est constitué d'un sachet gonflable de volume **1,0 litre** muni d'un embout et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de **dichromate de potassium en milieu acide**. L'automobiliste gonfle totalement le sachet en soufflant dedans puis adapte celui-ci sur le tube en verre et vide totalement le sachet en faisant passer l'air à travers le tube. Si l'air expiré par l'automobiliste contient de l'éthanol celui-ci réagit immédiatement avec les ions dichromate qui sont alors transformés en **ions chrome de couleur verte**. La quantité de matière d'ions dichromate qui réagit est proportionnelle à la quantité de matière d'alcool présent dans l'air expiré. Si la zone colorée dépasse le repère sur le tube, c'est que l'automobiliste est au – dessus du seuil toléré.

Les couples mis en jeu sont $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et CH_3COOH / CH_3CH_2OH .



f. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu dans le tube en verre de l'éthylotest.

4. Nombre d'oxydation

a. Définition

Un élément peut exister sous **différents états d'oxydation**. Pour repérer ces états, on attribue à chaque état d'oxydation un nombre appelé **nombre d'oxydation, noté n.o.** et s'écrivant en **chiffre romain** : la valeur zéro est attribué aux corps simples tabulés à 25°C, sous 1 bar {Na, I₂, Mn, Fe...}.

L'écart entre deux nombres d'oxydation correspond au nombre d'électrons intervenant dans la demi-équation électronique permettant de passer de l'un à l'autre.

b. Détermination d'un nombre d'oxydation

- Pour tout **corps simple** (H₂, O₂, Cu, Fe, ...), le n.o de l'élément est **égal à zéro**.
- A l'état **d'ion** atomique ou dans un cristal ionique (Na⁺, Cl⁻), le n.o de l'élément est égal à la **charge de l'ion**.
- Dans un édifice polyatomique covalent, on détermine le n.o. des éléments à partir du **schéma de Lewis** de l'édifice. Pour chaque liaison covalente, on attribue conventionnellement **les électrons de la liaison à l'atome le plus électronégatif**, puis on détermine le n.o. de chaque élément : c'est la **charge formelle obtenue** sur son atome.
- **La somme des n.o.** des atomes d'un édifice polyatomique est **égale à la charge** de l'édifice.

g. Déterminer les nombres d'oxydation des éléments différents de O dans Fe²⁺ ; Au ; S₂O₃²⁻ (un S est l'atome central de l'édifice).

Résultats utiles pour O et H :

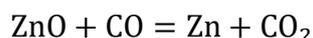
- **L'oxygène** est l'élément le plus électronégatif, après F. On lui attribue donc en général les doublets de liaison, **son n.o est donc très fréquemment de - II**. Ce n'est pas le cas lorsqu'il est lié à F ou à d'autres O !
- **L'hydrogène** est en général lié à un atome plus électronégatif que lui (O, C, N, Br ...), **son n.o est donc très fréquemment de +I**. En revanche, son n.o est de - I lorsqu'il est lié à un atome moins électronégatif que lui comme dans les hydrures métalliques, ou BH₃ ...

h. Déterminer les nombres d'oxydation des éléments différents de O dans : MnO₄⁻ ; ClO⁻.

Utilisations des n.o. :

- Dans un couple oxydant/réducteur, **l'oxydant est l'espèce contenant l'élément au n.o le plus élevé**.
Conséquence : l'**oxydation** d'un élément se traduit par une **augmentation de son n.o.** et la **réduction** d'un élément par une **diminution de son n.o.**
- Les n.o. permettent de repérer les **réactions d'oxydoréduction** qui s'accompagnent nécessairement de la **variation du n.o. de deux éléments**.
- Il est possible de prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique puisqu'ils correspondent aux différents ions pouvant être formés.

i. La réaction suivante, utilisée en pyrométallurgie, est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.



j. Donner les n.o. extrêmes du phosphore P (Z = 15), du soufre S (Z = 16) et du chlore Cl (Z = 17).

c. Equilibrage d'une équation bilan de réaction redox

On peut directement équilibrer une réaction redox à l'aide des nombres d'oxydation en s'arrangeant pour que le **nombre d'électrons {= l'écart entre les deux degrés d'oxydation}** intervenant dans la réduction soit égal au nombre d'électrons intervenant dans l'oxydation.

k. Prenons l'exemple de la réaction mettant en jeu les couples IO_3^-/I_2 et $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$.

Méthode :

① On écrit les espèces redox en prenant soin de ne faire intervenir qu'un **seul atome de chacun des deux éléments**.

② On équilibre la quantité d'électrons échangée en multipliant par le $\Delta(\text{n.o.})$ de l'autre espèce.

③ On équilibre l'oxygène avec H_2O puis l'hydrogène avec H^+ .

④ On multiplie les coefficients stœchiométriques afin d'éviter les fractions.

(⑤) Le cas échéant, on peut faire intervenir HO^- pour passer l'équation en milieu basique.

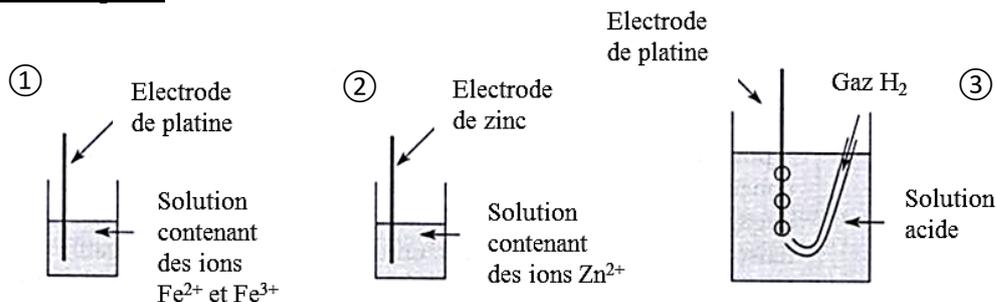
II. Potentiel redox ou potentiel d'électrode

1. Pile et demi-piles redox

Une demi-pile est relative à un couple redox : elle est constituée _____

Souvent le mot électrode est employé pour désigner la demi-pile.

Exemples de demi-piles :



a. Déterminer à quels couples sont relatifs à ces demi-piles.

①

②

③

Une cellule électrochimique est l'association de deux demi-piles, reliées par une jonction électrolytique qui peut être **un pont salin ou une paroi poreuse**. On appelle **pile**, une cellule électrochimique fonctionnant en générateur.

➤ Représentation conventionnelle :

Elle consiste à noter les séparations de phases par un trait vertical et les jonctions par pont ou paroi poreuse par un double trait vertical (en pointillés).

Lorsqu'on connaît la polarité de la pile, il est d'usage de placer le pôle négatif à gauche.

➤ Capacité d'une pile :

La capacité d'une pile correspond à _____

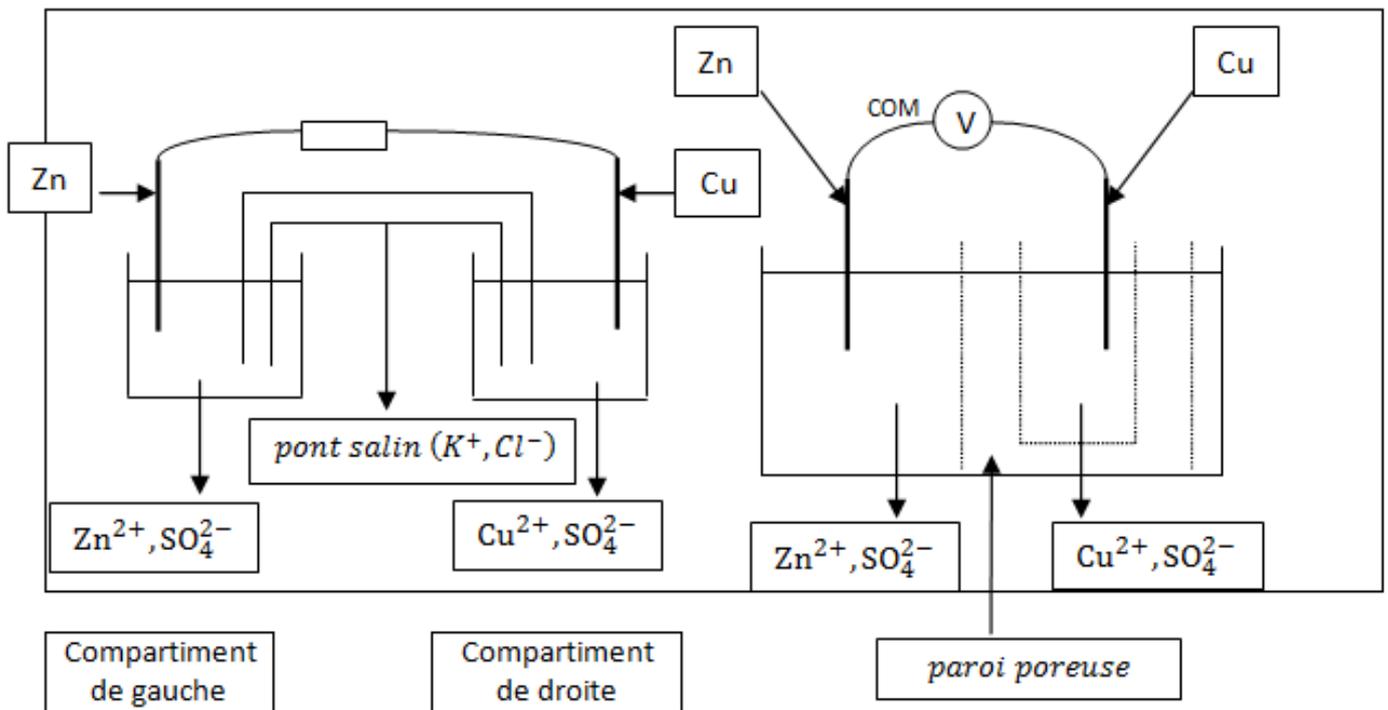
Elle s'exprime en **Coulombs, C**.

Elle se déduit de la quantité de matière d'électrons échangés lors du fonctionnement.

Avec \mathcal{F} est la constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Si la pile délivre un courant d'intensité constante I pendant une durée de fonctionnement Δt , alors :

Schéma de la pile Daniell :



b. Donner la représentation conventionnelle de la pile Daniell.

c. Le voltmètre indique une valeur de tension positive. Qu'est-ce que cela implique ? Indiquer les pôles positif et négatif.

Lorsque la pile débite, un courant circule : il est dû à l'intérieur de la pile au déplacement d'ions, et à l'extérieur de la pile au déplacement d'électrons. L'échange électronique a lieu à l'interface métal / solution par des réactions d'oxydoréduction.

d. Indiquer sur le schéma de gauche, la circulation des porteurs de charges à l'extérieur et à l'intérieur de la pile.

e. Ecrire les demi-équations électroniques illustrant les échanges d'électrons à chaque électrode.

f. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

g. Compléter ces définitions puis légender le schéma de gauche.

On appelle **Anode** l'électrode qui est siège d'une _____.

On appelle **Cathode** l'électrode qui est siège d'une _____.

2. F.e.m. (force électromotrice) et potentiel d'électrode

a. Force électromotrice d'une pile

La différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile en circuit **ouvert** (schéma de droite) est appelée **force électromotrice (f.e.m.)** de la pile :

$$e = V_{\text{droite}} - V_{\text{gauche}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}}$$

→ C'est une grandeur algébrique (son signe dépend du branchement du voltmètre).
Le signe de e permet de déduire la polarité de la pile (nature des pôles positif et négatif).

E_{droite} et E_{gauche} sont appelés **potentiel d'électrode**.

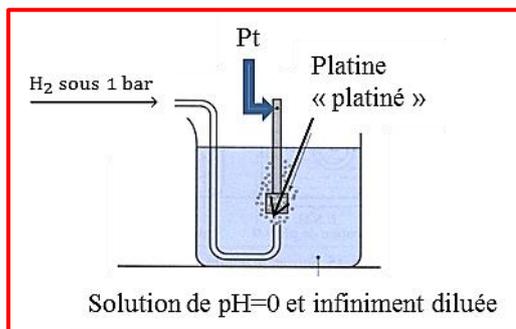
b. L'électrode standard à hydrogène (ESH)

Le potentiel d'électrode est caractéristique d'un couple oxydant-réducteur. Il est **impossible de mesurer** directement le potentiel d'une électrode : seules **les différences de potentiel** sont mesurables à l'aide d'un voltmètre. Pour déterminer le potentiel d'une électrode, il faut associer cette électrode à une électrode dont le potentiel est connu et mesurer la f.e.m. de la pile ainsi réalisée.

Il a donc fallu choisir une électrode prise comme référence absolue : il s'agit de l'électrode standard à hydrogène dont le potentiel est par convention fixé à 0 V.

La demi-pile de référence ESH met en jeu le couple $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$ ou $H_3O^+ / H_{2(g)}$ dans les conditions standard. Elle est constituée d'une lame de platine platiné [i.e recouverte d'une fine couche de platine] plongeant dans une solution acide de pH=0 considérée comme infiniment diluée et dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux à la pression partielle $P^0=1$ bar.
Par convention : $E^\circ(H_3O^+ / H_{2(g)}) = 0,00$ V à toute température

Schéma :

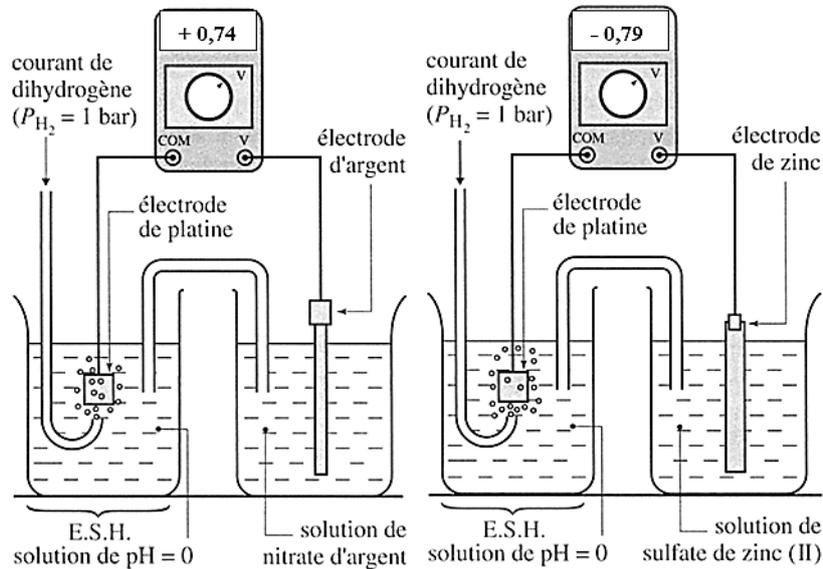


Remarque : En pratique, on utilise fréquemment l'ECS {**électrode au calomel saturé**} comme électrode de référence. Voir Annexe

h. Donner la notation conventionnelle de cette électrode.

c. Potentiel d'électrode

i. Donner la représentation conventionnelle de ces deux piles ci-après.



j. Déterminer l'expression littérale des deux f.e.m. et en déduire la valeur du potentiel des couples des compartiments de droite.

Par convention, **le potentiel d'électrode** relatif à une électrode donnée correspond à la f.e.m. e de la pile dont le pôle de droite est constitué par l'électrode considérée et dont le pôle de gauche est constitué par l'ESH.

Le potentiel d'électrode est un potentiel relatif, c'est une grandeur algébrique.

Le potentiel d'électrode est aussi appelé potentiel d'oxydoréduction du couple et noté _____.

_____.

_____. (voir Relation de Nernst)

Si les constituants du couple sont dans leur **état standard**, le potentiel est appelé **potentiel standard** d'oxydoréduction du couple et noté _____.

_____.

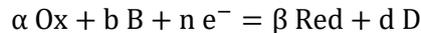
III. Loi de Nernst

1. Expression du potentiel d'électrode

a. Enoncé

Nous admettrons sans démonstration l'expression de **l'équation de Nernst**.

Pour le couple Ox / Réd associé à la demi-équation électronique :



où B et D sont des constituants ne changeant pas de n.o (H₂O et H⁺ par exemple)

Le potentiel d'oxydoréduction associé à ce couple est donné par la relation [formule de NERNST] :

$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ : \\ R : \\ T : \\ F : \\ n : \end{array} \right.$$



Cette expression ne dépend pas du sens d'écriture de la demi-équation.

Il est possible d'adapter cette expression du potentiel pour qu'elle ait une forme analogue à celle du pH en fonction du pK_A.

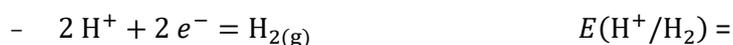
a. Rappeler l'expression du pH en fonction du pK_A :

b. Exprimer la relation de Nernst sous une forme analogue.

A 298K on a :

b. Exemples

c. Donner l'expression littérale du potentiel des 3 couples redox qui interviennent.



2. Potentiel redox standards, f.e.m. standard

a. Définition

Maintenant que l'on connaît la loi de Nernst, on sait comment obtenir des demi-piles pour lesquelles le terme logarithmique sera nul, donc telles que : $E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red})$

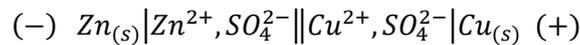
Le potentiel standard E° : c'est le potentiel du couple lorsque les activités de Ox, Red et H^+ sont égales à 1. De ce fait, **il faudra toujours ajuster la demi-équation électronique avec H^+ avant d'écrire la relation de Nernst.**



Par abus de langage, il est souvent appelé potentiel standard à $\text{pH} = 0$. Il faudrait l'appeler potentiel standard du couple lorsque la demi-équation est ajustée avec H^+ {beaucoup trop long}!

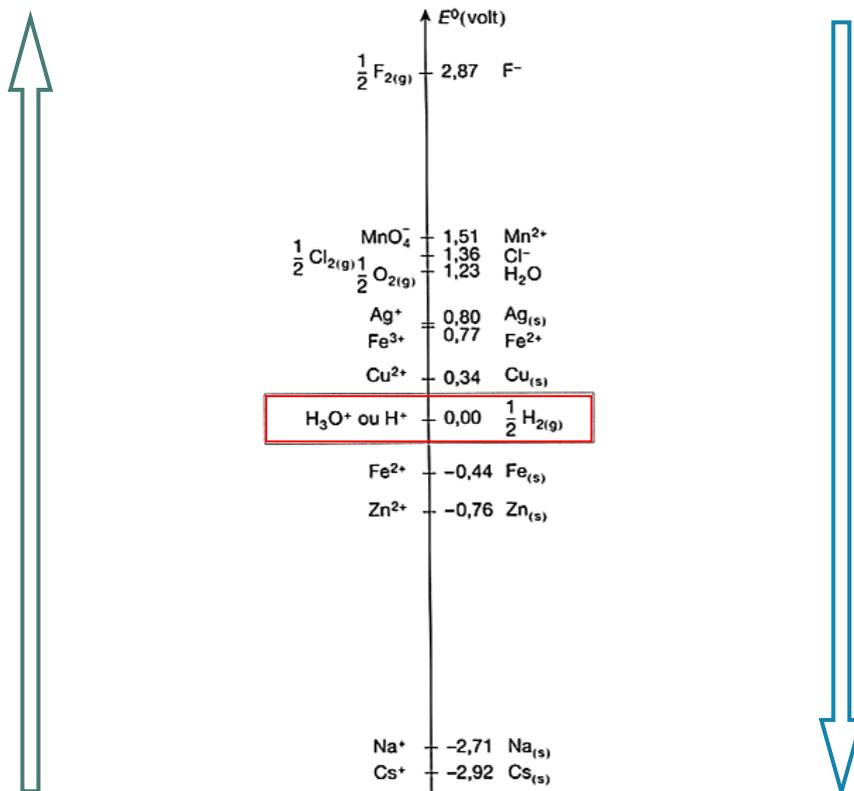
b. Classification des couples donneur et accepteur d'électrons

Le choix d'un potentiel standard de référence permet de classer quantitativement les couples redox entre eux. En effet, si l'on reprend l'exemple de la pile Daniell, la polarité de la pile standard formée des deux demi-piles standard relatives aux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu impose le sens de la réaction :



Cu^{2+} est capable d'oxyder Zn mais Zn^{2+} ne peut pas oxyder Cu. De même, Zn est capable de réduire Cu^{2+} mais Cu ne peut pas réduire Zn^{2+} .

On peut donc tracer **une échelle de E°** qui permet de comparer la force des oxydant et des réducteurs dans les conditions standard :



c. Potentiel redox standard et nombre d'oxydation

Pour un élément possédant trois états d'oxydation, il appartient donc à trois couples redox. Il est possible d'exprimer le potentiel standard d'un des couples en fonction des deux autres.

→ **Méthode : Détermination d'un E° à partir d'autres E°**

- ① Ecrire les demi-équations électroniques associées aux trois couples mis en jeu ;
- ② Exprimer les potentiels d'oxydoréduction des trois couples (formules de Nernst) ;
- ③ Ecrire **l'unicité du potentiel à l'équilibre : les potentiels des trois couples sont égaux à l'équilibre** ;
- ④ Exprimer le potentiel du nouveau couple, comme une combinaison linéaire des potentiels des couples des données choisies, de manière à éliminer les activités des constituants ;
- ⑤ Dédire la relation entre les potentiels standards.

Prenons une solution à l'équilibre, contenant simultanément NO_3^- et HNO_2 en contact avec une phase gazeuse contenant du monoxyde d'azote NO . On peut écrire la loi de Nernst pour les couples 1) $\text{HNO}_2/\text{NO}_{(g)}$, 2) $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ et 3) $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}$.

Il s'agit des couples de l'azote : $E_1^\circ = 0,98 \text{ V}$ et $E_2^\circ = 0,94 \text{ V}$.

d. Appliquer la méthode précédente pour déterminer E_3° .

IV. La réaction d'oxydoréduction

1. Constante d'équilibre

a. Calcul à partir des potentiels standards

→ **Méthode : Calcul d'une constante d'équilibre**

- ① Ecrire les demi-équations électroniques associées aux deux couples mis en jeu ;
- ② Exprimer les potentiels d'oxydoréduction des deux couples (formules de Nernst) ;
- ③ Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ;
- ④ Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des activités des constituants mis en jeu ;
- ⑤ **Ecrire l'unicité du potentiel à l'équilibre : les potentiels des deux couples sont égaux à l'équilibre ;**
- ⑥ En déduire l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard des deux couples.

a. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile Daniell.

Données : à 298 K, $E_1^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$ et $E_2^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$

Généralisation :

{à démontrer à chaque utilisation}

Dans le cas où les coefficients stœchiométriques des réactifs sont égaux à 1 : Réaction quantitative si $K^\circ > 10^4$.

b. A partir d'une échelle de potentiel standard

- b.** On construit une pile grâce à une électrode d'argent dans une solution de nitrate d'argent et une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. Déterminer quelle est la réaction spontanée qui peut avoir lieu. Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$

 Cette échelle permet d'anticiper une réaction thermodynamiquement favorisée $\{K^\circ > 1\}$. Mais seule l'expérience permet de savoir si la réaction se produit ou non. De nombreuses réactions d'oxydoréduction sont très lentes ce qui n'étaient pas le cas des réactions acido-basiques : blocage cinétique.

2. Diagrammes de prédominance ou d'existence

a. Domaine de prédominance (D.P.)

Un diagramme de prédominance indique la forme prédominante d'un couple redox à un potentiel donné. Sa construction repose sur l'utilisation de l'équation de Nernst.

- L'élément cuivre participe à 2 couples redox avec $E^\circ_1(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$ et $E^\circ_2(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$.

c. Comment qualifier l'ion cuivre I ?

d. Construire le diagramme de prédominance du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, en écrivant la relation de Nernst.



b. Domaine d'existence

Lorsqu'une espèce est solide, on définit **un domaine d'existence** et non de prédominance.

Pour le cuivre métallique Cu on définit donc un domaine d'existence. C'est le domaine de potentiel où la concentration des ions Cu^+ reste inférieure à une certaine concentration C_0 {concentration imposée appelée **concentration de tracé**}.

e. Tracer le diagramme faisant apparaître les 3 états d'oxydation du cuivre.

Données : convention de tracé : $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$



Important :

- Au-delà de son domaine d'existence, un solide n'existe pas !
- En revanche, les ions continuent d'exister au-delà de leur domaine de prédominance, mais leur concentration diminue. Sur la frontière, la concentration d'un ion est directement connue.
- La position d'une frontière n'est pas fixe, mais dépend de la convention utilisée {ici, choix de C_0 }.

f. *Quel problème se pose-t-il ?*

c. Médiamutation et dismutation

g. *Déterminer l'équation de la réaction qui a lieu lorsque l'on mélange Cu^+ , Cu^{2+} et Cu .*

Cette réaction est appelée **réaction de dismutation** : l'ion cuivre I subit à la fois une réduction et une oxydation.

h. *hyj*

- L'élément étain participe à deux couples redox avec $E^{\circ}_1(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}) = -0,14 \text{ V}$ et $E^{\circ}_2(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$
- i. Déterminer la réaction qui a lieu lorsque l'on introduit Sn , Sn^{2+} et Sn^{4+} ensemble pour une concentration initiale $C_0 = 1 \text{ mol/L}$.



Cette réaction est appelée **réaction de médiamutation** ou **rétrordismutation** : elle produit un n.o. moyen.

Annexe : L'électrode au calomel saturé (ECS)

Titration potentiométrique à courant nul : montage.

	<p>Après chaque ajout de réactif titrant, on mesure la ddp entre les deux électrodes : électrode de mesure et électrode de référence : $e = E_{\text{mesure}} - E_{\text{ref}}$ On exploite le dosage à partir du tracé $e = f(V_{\text{titrant versé}})$. L'électrode de mesure est choisie en fonction de la nature des constituants physico-chimiques des couples mis en jeu au cours du titrage :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Electrode de platine si tous les constituants sont des solutés - Ou métal réducteur de l'un des couples mis en jeu. Ex : l'électrode d'argent permet de mesurer la concentration des ions Ag^+.
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

L'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au calomel saturé : ECS.

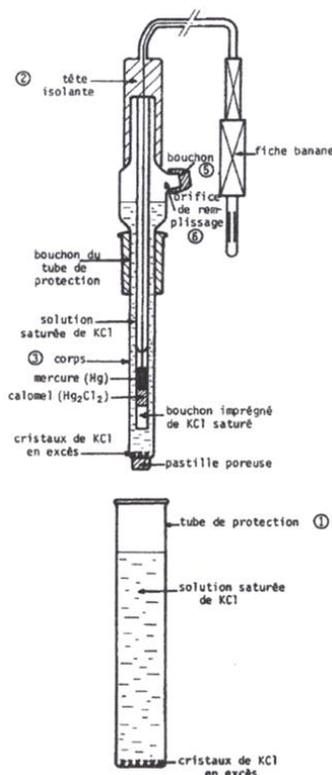
Elle contient du mercure $\text{Hg}(\ell)$ en contact avec du calomel, composé ionique peu soluble $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$, formant ainsi la demi-pile du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}(\ell)$.

Demi-équation électronique :

Expression du potentiel d'électrode :

A 25°C, si $[\text{Cl}^-]$ est fixée par une solution saturée de chlorure de potassium :

Schéma



Donc si $[\text{Cl}^-] = \text{constante}$, $E = \dots\dots\dots$; on utilise cette électrode comme **électrode de référence**. Elle est alors appelée électrode au calomel saturé ECS.

Notation conventionnelle de cette électrode :

Précautions :

Cette électrode ne peut pas être plongée dans une solution contenant des ions Ag^+ (car on formerait $\text{AgCl}(\text{s})$ dans la paroi poreuse). On utilise alors une autre électrode de référence comme **l'électrode au sulfate mercurique qui met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Hg}(\ell)$** ou on protège l'ECS par une allonge contenant du nitrate de potassium, ou on la place dans un autre bécher relié au premier par un pont salin.