

Cours S2 C.4 : Potentiel d'oxydoréduction (ou d'électrode)

Définitions

Demi-pile ou « électrode »

C'est l'ensemble de l'oxydant et du réducteur d'un même couple redox en contact avec un conducteur électrique solide que l'on appelle électrode qui peut être l'une des espèces du couple (métal) ou une électrode inerte (fil de platine noté Pt_(s) ou plaque de platine avec un dépôt de grains de platine pour augmenter la surface de contact si une des espèces est gazeuse noté Pt_(Pt) ou barreau de graphite par exemple dans l'industrie noté C_(graphite)). Par extension on utilise le terme d'« électrode » pour désigner la demi-pile. Conventionnellement on représente une demi-pile en séparant les différentes phases (solides, liquides, gaz) par des traits verticaux | :

Exemples :

Électrode de cuivre : couple Cu²⁺/Cu_(s) => | Cu²⁺_(aq), SO₄²⁻_(aq) | Cu_(s)

Électrode de platine plongeant dans une solution dont deux ions forment le couple redox :

couple Fe³⁺/Fe²⁺ => | Fe³⁺_(aq), Fe²⁺_(aq), Cl⁻_(aq) | Pt_(s)

Électrodes à gaz : couple Cl_{2(g)}/Cl⁻ => | Na⁺_(aq), Cl⁻_(aq) | Cl_{2(g)} | Pt_(Pt)

Cellule galvanique

C'est la réunion de deux demi-piles reliées par un pont électrolytique qui permet la circulation des ions (porteurs de charge) => cours S2 C.5 : Piles.

Force électromotrice

Pour une cellule galvanique quelconque :

demi-pile gauche (Ox/Red) || demi-pile droite (Ox'/Red')

on a alors : f.e.m. = e = V_D - V_G = V_D(Ox'/Red') - V_G(Ox/Red) avec V potentiel électrique

Électrode standard à hydrogène (notée ESH) à pH = 0

Couple H₃O⁺ / H_{2(g)}, électrode de Pt_(Pt) dans les conditions standard (activité des espèces égale à 1) :

- solution de H₃O⁺ d'activité unitaire a(H₃O⁺) = 1 <=> pH = 0 ;

- a(H_{2(g)}) = 1 <=> P (H₂) = P° = pression standard = 1 bar.

=> la notation conventionnelle : | H₃O⁺_(aq), Cl⁻_(aq) | H_{2(g)} | Pt_(Pt)

Cette électrode a un potentiel électrique V(ESH) constant par définition qui sert de référence, elle est donc utilisée comme électrode de référence.

C'est par rapport à elle que l'on va déterminer les potentiels des autres demi-piles ; les conditions standard énoncées sont difficilement réalisables au laboratoire, d'où l'utilisation au laboratoire d'autres électrodes de référence dites « secondaires ».

Potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox, noté E(Ox/Red), est égal à la f.e.m., notée e, d'une cellule galvanique pour laquelle la demi-pile de gauche est l'ESH et la demi-pile de droite est celle constituée par le couple redox (Ox/Red) étudié :

Pt_(Pt) | H_{2(g)} | H₃O⁺_(aq), Cl⁻_(aq) || demi-pile (Ox/Red)

On définit alors :
E (Ox/Red) = e = V_D - V_G = V(Ox/Red) - V(ESH)
=> V(Ox/Red) = E (Ox/Red) + V(ESH)

Si les constituants de la demi-pile (Ox/Red) étudiée sont tous dans leur état standard (activité des espèces égale à 1), on définit le potentiel standard d'oxydoréduction, noté E°(Ox/Red), qui est la valeur que l'on trouve dans les tables sous le nom de potentiel standard.

Exemple : on trouve dans les tables E°(Cu²⁺ / Cu_(s)) = 0,34 V à 25 °C et à pH = 0.

N.B. :

- Par définition, $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$ à toute température et à $\text{pH} = 0$;
- lorsque les E° sont données à $\text{pH} = 0$, $a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}} = 1$, il faut écrire la demi-équation redox avec des ions H_3O^+ (ou $\text{H}^+_{(\text{aq})}$) mais sans utiliser les ions HO^- car $a(\text{HO}^-)_{\text{eq}} \neq 1$.

Formule de Nernst

Expression générale

Soit un couple redox (Ox/Red) de potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox/Red})$, de potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ(\text{Ox/Red})$ à $\text{pH} = 0$ et de demi-équation électronique :



alors on a la formule de Nernst :
$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{A})^a}{a(\text{Red})^\beta a(\text{B})^b} \right)$$

n = nombre d'électrons de la demi-équation électronique

$a()$ = activité des espèces physico-chimiques

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

T = température absolue (en K) ;

F = constante de FARADAY = $96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$;

Expression simplifiée à 25 °C

A 25 °C = 298 K et en transformant le logarithme népérien en logarithme décimal, on a :

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V} \approx 0,06 \text{ V}$$

et on obtient une expression simplifiée de la formule de Nernst que l'on utilise à 298 K :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{A})^a}{a(\text{Red})^\beta a(\text{B})^b} \right)$$

Exemples d'expression en solution diluée

- Couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) de demi-équation électronique : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 1 \text{ e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$;

la formule de Nernst s'exprime :
$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

- Couple ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$) de demi-équation électronique : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$;

la formule de Nernst s'exprime :
$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

- Couple ($\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-$) de demi-équation électronique : $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ Cl}^-_{(\text{aq})}$;

la formule de Nernst s'exprime :
$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{P(\text{Cl}_2)(C^\circ)^2}{P^\circ[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

- Couple ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$) de demi-équation électronique :



la formule de Nernst s'exprime :

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}](C^\circ)^8} \right)$$

ou encore :
$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 0,096 \times \text{pH} + 0,012 \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$