

II – POTENTIEL D'ÉLECTRODE

A – ÉLECTRODE ET DEMI-PILE

1 – DEFINITION

DEFINITION : Une **demi-pile** est l'ensemble constitué d'un couple Ox/Red, d'une solution aqueuse et d'un **conducteur** plongé dans cette solution.

Le conducteur métallique peut être l'une des espèces Red.

DEFINITION : Rigoureusement, l'**électrode** est le **conducteur** qui permet d'assurer le contact électrique. Mais il y a souvent assimilation entre l'électrode et la demi-pile : électrode à hydrogène, électrode d'argent, électrode au calomel...

Dans le cadre d'une pile ou d'une électrolyse :

- Une électrode où a lieu une oxydation est une **anode**.
- Une électrode où a lieu une réduction est une **cathode**.

2 – TYPES D'ÉLECTRODES

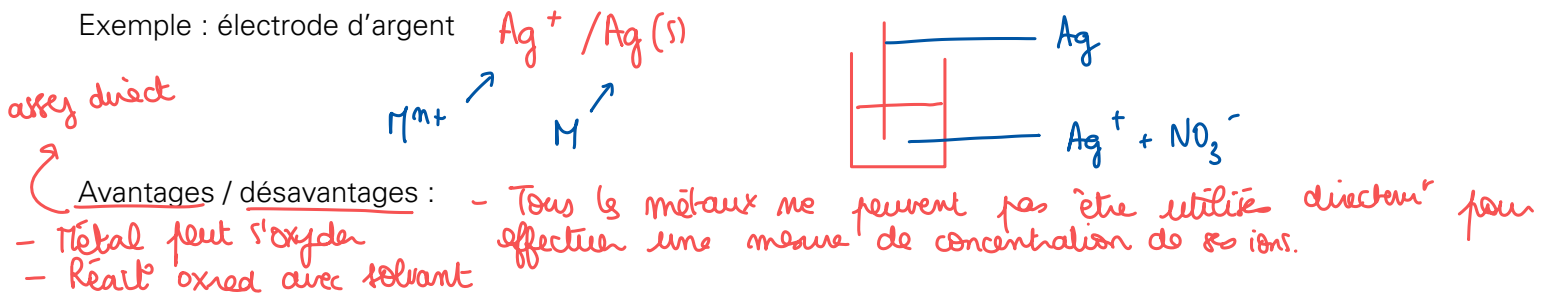
On classe les électrodes selon 3 types suivant l'état physique des espèces Ox, Red et la nature du conducteur métallique.

- Electrode de première espèce

Elle correspond à deux cas, celui :

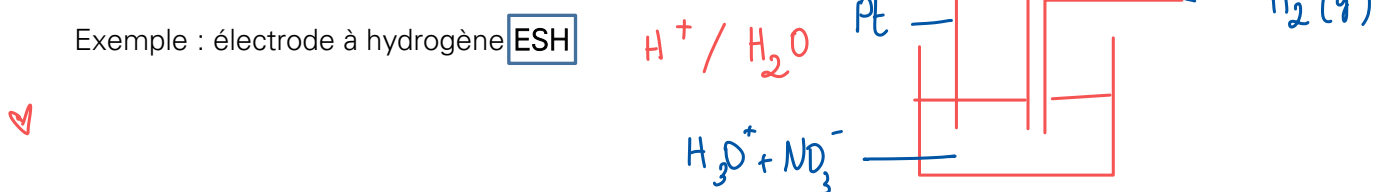
1. du métal en contact avec l'un de ses ions : **couple M^{n+} / M** . Le conducteur est le métal réducteur.

Exemple : électrode d'argent



2. de l'électrode à gaz : gaz barbotant dans une solution contenant l'un de ses ions. Le conducteur métallique doit être un métal inerte, inattaquable : le platine Pt. Le réducteur, seul, appartient à une phase différente de la phase aqueuse.

Exemple : électrode à hydrogène



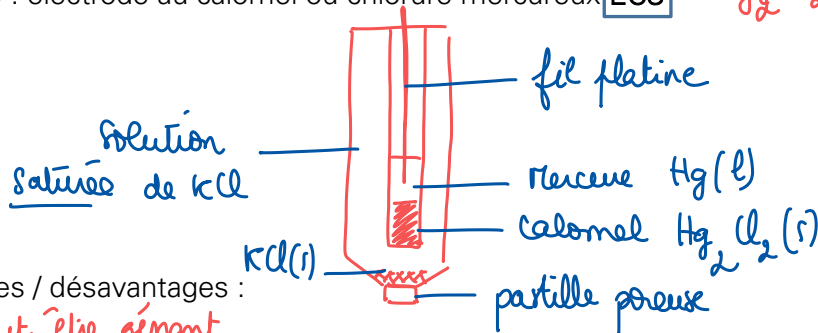
Avantages / désavantages :

À voir + tard
N'existe pas vraiment, modèle théorique.

• Electrode de deuxième espèce

C'est le cas d'une électrode métallique en contact avec un sel peu soluble de cet élément : couple M_xA_y / M

Exemple : électrode au calomel ou chlorure mercureux ECS $Hg_2Cl_2(s) / Hg(l)$



Avantages / désavantages :

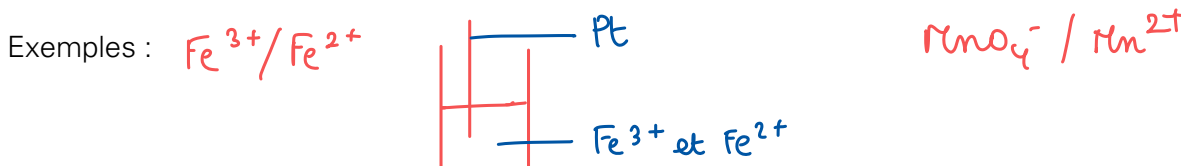
- Cl^- peut être gênant (réagit avec Ag^+ pour former $AgCl(s)$)
- Mercure toxique...

Exemple : électrode au chlorure d'argent



• Electrode de troisième espèce

L'électrode est constituée d'un métal inerte, inattaquable (platine Pt) trempant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple.



B – POTENTIAL D'OXYDOREDUCTION

1 – DEFINITION ET EXPRESSION : RELATION DE NERNST (ADMISE)

Soit une demi-pile constituée d'un couple Ox/red tel que :



DEFINITION : Le potentiel d'oxydoréduction, ou **potentiel d'électrode**, noté **E**, est la **force électromotrice** de la pile formée par cette demi-pile et de l'électrode standard à hydrogène (ESH), cette dernière étant l'anode. Son unité est le volt (V). Pour une solution à l'équilibre, ce potentiel est unique.

Il peut être mesuré par différence de potentiel à l'aide d'un **voltmètre** ou d'un **potentiomètre**.

Relation de Nernst : $E(Ox_1/Red_1) = E^{\circ}(Ox_1/Red_1) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(Ox_1)^{\alpha}}{(Red_1)^{\beta}} \right)$

Annotations:
 - E° : potentiel standard du couple, ne dépend que de T
 - $\frac{RT}{nF}$: Remarque
 - \ln : mb stoéchiométrique

à 298 K, $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 V$, donc la relation devient :

$E(Ox_1/Red_1) = E^{\circ}(Ox_1/Red_1) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{(Ox_1)^{\alpha}}{(Red_1)^{\beta}} \right)$

⚠ Que à l'équilibre. Pas quand courant débite

2 - APPLICATIONS ET NOTION D'ELECTRODE DE REFERENCE

• Electrode de première espèce

Exemple : électrode d'argent $\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)$ $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}(s)$

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]}\right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

en solution diluée

Exemple : électrode à hydrogène **ESH** $\text{H}^+/\text{H}_2(g)$ $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2(g)$

$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}\right) = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,03 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_{\text{H}_2}/P^\circ}$$

DEFINITION : Une **électrode de référence** est une électrode dont le **potentiel est fixé**. Il ne varie pas.

DEFINITION : L'**électrode standard à hydrogène (ESH)** est constituée d'une lame de platine trempant dans une solution infiniment diluée de **pH = 0** dans laquelle barbote du dihydrogène à pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Cette électrode n'existe pas, c'est une électrode théorique résultat d'une extrapolation (un modèle), car une solution de pH = 0 ne peut être infiniment diluée.

C'est une électrode de référence idéale, de potentiel :

$$E_{\text{ESH}} = 0 \text{ V}$$

$$E = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,03 \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{P_{\text{H}_2}}\right)$$

↑ = 0 ↓ = 1 ← = 1

• Electrode de deuxième espèce

Exemple : électrode au calomel ou chlorure mercureux **ECS**

C'est une électrode de référence réelle.



$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}{([\text{Hg}])^2([\text{Cl}^-])^2} = E^\circ_{\text{Hg}_2/\text{Cl}_2} + 0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$= E^\circ_{\text{Hg}_2/\text{Cl}_2} - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

Cl^- est en KCl saturé
 $\Rightarrow E_{\text{ECS}}$ grandeur constante.
RÉFÉRENCE

Exemple : électrode au chlorure d'argent



$$E = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

De même, $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 fixe \rightarrow RÉFÉRENCE

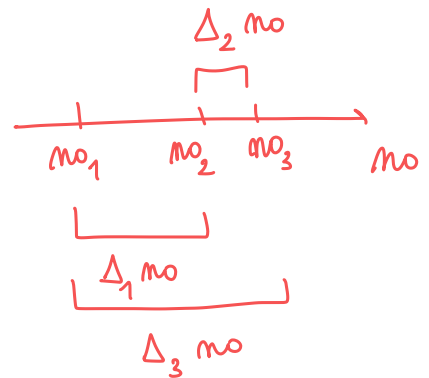
• Electrode de troisième espèce

Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

C - RELATION ENTRE LES POTENTIELS STANDARD D'UN MEME ELEMENT : RELATION DE LATIMER

Soit un élément qui présente trois mo :

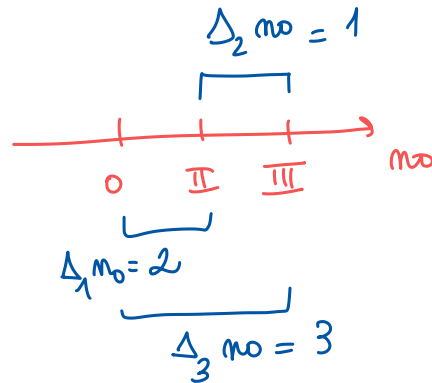


Relation de Latimer :

$$\Delta_1 mo E_1^{\circ} + \Delta_2 mo E_2^{\circ} = \Delta_3 mo E_3^{\circ}$$

Exemple : Fe

Fe II
Fe III



$$Fe^{3+}/Fe^{2+} \cdot E_2^{\circ} = 0,77V$$

$$Fe^{2+}/Fe \cdot E_1^{\circ} = -0,44V$$

$$\Delta_1 mo E_1^{\circ} + \Delta_2 mo E_2^{\circ} = \Delta_3 mo E_3^{\circ}$$

$$2 E_1^{\circ} + E_2^{\circ} = 3 E_3^{\circ} \quad (\Rightarrow) \quad E_3^{\circ} = \frac{1}{3} (2E_1^{\circ} + E_2^{\circ}) = \frac{1}{3} (-0,88 + 0,77) = -0,037V$$

Démonstration

$$① Fe^{2+} + e^- = Fe (s) \quad E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]$$

$$② Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad E_2 = E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$③ Fe^{3+} + 3e^- = Fe (s) \quad E_3 = E_3^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log [Fe^{3+}]$$

À l'équilibre, potentiel unique : $E = E_1 = E_2 = E_3$

$$2E_1 + E_2 = 3E_3$$

$$2E_1^{\circ} + E_2^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]^2} \right) = 3E_3^{\circ} + 0,06 \log [Fe^{3+}]$$

$$\text{③} \quad 2E_1^{\circ} + E_2^{\circ} = 3E_3^{\circ}$$

III – LES PILES

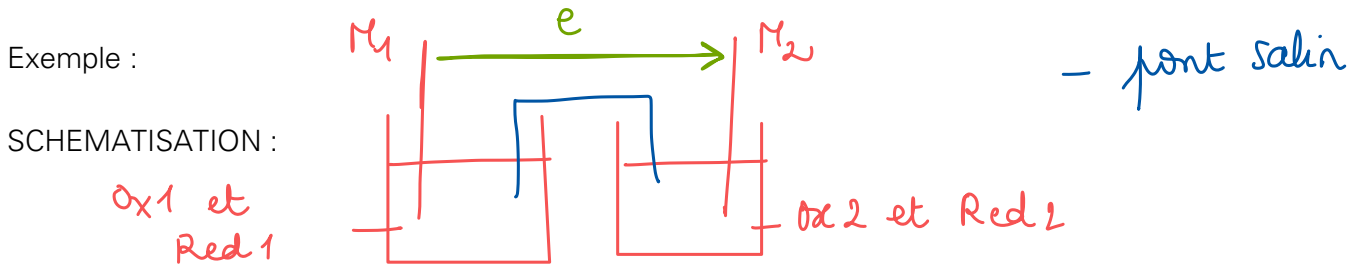
A – GENERALITES ET DEFINITIONS

DEFINITION : Une cellule électrochimique est l'association de deux demi-piles (dont les espèces chimiques sont séparées) par une jonction électrolytique. Chaque demi-pile contient les deux membres d'un couple oxydant/réducteur.

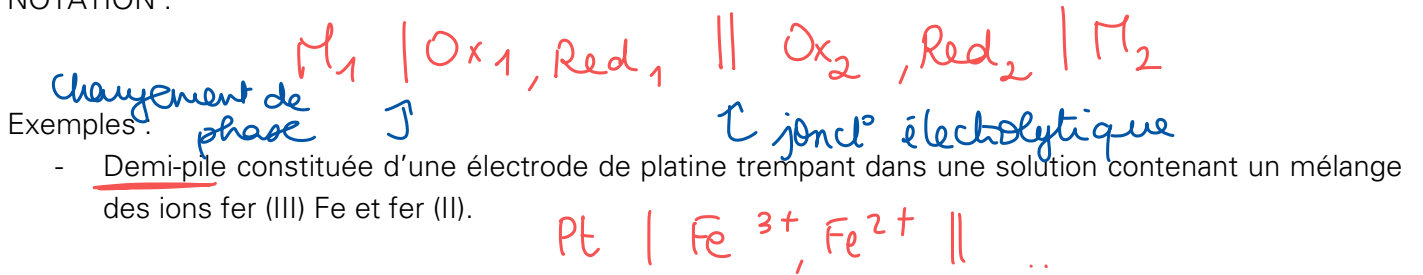
Une cellule électrochimique peut fonctionner de deux manières :

- En générateur : c'est une **pile** ;
- En récepteur : c'est un **électrolyseur**, un accumulateur.

La **jonction électrolytique** permet la séparation physique des deux demi-piles, tout en assurant le passage du courant par migration des porteurs de charge (ions).



NOTATION :



- Pile Daniell : demi-pile (électrode de zinc trempant dans une solution d'ions zinc (II)) reliée à une deuxième demi-pile (électrode de cuivre trempant dans une solution d'ions cuivre (II)).



B – TENSION A VIDE

DEFINITION : La tension à vide est la différence de potentiel aux bornes de la pile à courant nul. On l'appelle aussi force électromotrice.

→ e ci-dessus

$$e = E_+ - E_-$$

si $E_1 < E_2$ i.e., $e = E_2 - E_1 = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]_0}{[Red_2]_0} - \left(E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]_0}{[Red_1]_0} \right)$

pole ⊕ : E le + grand pole ⊖ : E le + petit

APPLICATION 1 : Déterminer la valeur en volts de la tension à vide d'une pile Daniell, où $C_1 = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

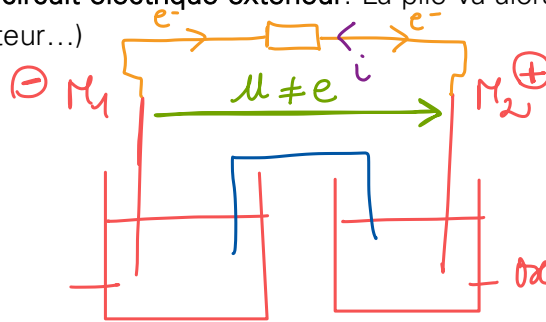
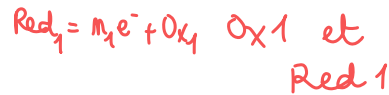
Données : $E^\circ(Zn^{2+}(aq)/Zn(s)) = E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$;
 $E^\circ(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) = E^\circ_2 = +0,34 \text{ V}$

C – FONCTIONNEMENT D'UNE PILE EN CIRCUIT FERME

Cette fois, on va brancher un **circuit électrique extérieur**. La pile va alors débit du courant pour alimenter des récepteurs (ampoule, moteur...)

SCHEMATISATION :

⊖ : anode
→ oxydation



⊕ : cathode
→ réduction
 $\text{Ox}_2 + m_2 e^- = \text{Red}_2$

Réaction de fonctionnement :



Note : Lorsque la pile débite, la tension à ses bornes, noté U , n'est plus égale à la tension à vide.

$$U = E_2 - E_1 \quad \left. \begin{array}{l} [\text{Ox}_2] \downarrow \text{ et } [\text{Red}_2] \uparrow \text{ donc } E_2 \downarrow \\ [\text{Ox}_1] \uparrow \text{ et } [\text{Red}_1] \uparrow \text{ donc } E_1 \uparrow \end{array} \right\} \text{ jusqu'à l'équilibre } E_1 = E_2 = U$$

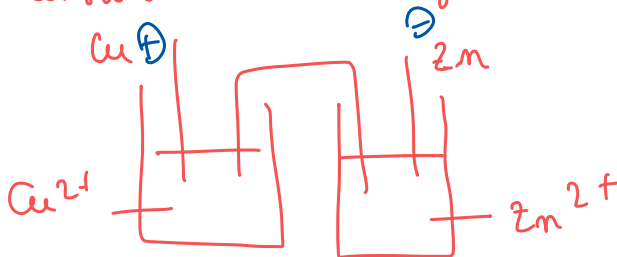
Note : Dans la pile usée, la réaction de fonctionnement n'évolue plus. Si tous les constituants sont encore présents, c'est donc une situation équivalente à un **équilibre chimique** de la réaction de fonctionnement.

DEFINITION : La **capacité électrique Q** d'une pile est la **quantité maximale de charge électrique** qu'elle peut fournir au cours d'une utilisation nominale (décharge telle que prévue par le fabricant). Elle correspond au produit du courant qui sera fourni par le nombre d'heures d'utilisation.

$$Q = n_e \cdot F = i \Delta t$$

Exemple : pile Daniell

La tension à vide a déjà été calculée.



Elle nous permet de dire :

pôle ⊕ : demi-pile cuivre

pôle ⊖ : demi-pile zinc

$$U = \Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

La pile s'arrête quand $\Delta E = 0$ ou $E_1 = E_2$

Comme $C_1 > C_2$, Cu^{2+} est le réactif limitant. À l'équilibre, la quantité de Cu^{2+} est quasi-nulle.

$$n_{e^-} \text{ débité} = 2 n_{\text{Cu}^{2+} \text{ consommé}} = 2 C_2 V_2$$

$$\text{D'où } Q = n_e \cdot F = 2 C_2 V_2 F$$

$$F = d_a e \text{ au besoin}$$

$$= i \Delta t$$