

## 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.

- **Électrode 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

Avantages / désavantages :

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 **ESH**

Avantages / désavantages :

- 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**



Avantages / désavantages :

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.

Exemples :

---

## B – POTENTIEL 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 :

---

## 2 – APPLICATIONS ET NOTION D'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

- Electrode de première espèce

Exemple : électrode d'argent

Exemple : électrode à hydrogène **ESH**

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  $\text{pH} = 0$  ne peut être infiniment diluée.

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

- Electrode de deuxième espèce

Exemple : électrode au calomel ou chlorure mercureux **ECS**  
C'est une électrode de référence réelle.

Exemple : électrode au chlorure d'argent

- Electrode de troisième espèce

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

---

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

## 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).

Exemple :

SCHEMATISATION :

NOTATION :

Exemples :

- Demi-pile constituée d'une électrode de platine trempant dans une solution contenant un mélange des ions fer (III) Fe et fer (II).
- 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.

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

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = E^\circ_2 = +0,34 \text{ V}$

---

## C – FONCTIONNEMENT D'UNE PILE EN CIRCUIT FERME

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

SCHEMATISATION :

Réaction de fonctionnement :

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

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.

Exemple : pile Daniell