Chapitre XIX : *Oxydoréduction*

Plan :

****

II- ELECTRODE OU DEMI-PILE 2

1- Electrode ou demi-pile 2

a- Définition *2*

b- Exemples d'électrode *2*

c- Electrode de référence *4*

2- Pile ou cellule galvanique 5

a- Définition *5*

b- Exemples de piles ou cellules galvaniques *6*

3- Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction 7

a- Définition *7*

b- Formule de Nernst *8*

c- Exemples d'expression de potentiel d'électrode et application de la relation de Nernst *8*

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Chapitre XIX : *Oxydoréduction*

Nous revenons dans ce paragraphe de cours sur la notion d'***électrode*** ou ***demi-pile*** et abordons celle de ***potentiel d'électrode*** en vue :

- de la construction des ***diagrammes de prédominance*** d'un couple redox et celle des ***diagrammes potentiel-pH ou E-pH*** ;
- de l'expression d'une ***constante d'équilibre*** d'une réaction d'***oxydoréduction*** et de son calcul d'une constante ;
- de l'application à la ***réaction prépondérante*** en oxydoréduction ;
- l'étude du fonctionnement d'une ***pile*** ou d'une ***cellule d'électrolyse*** sera étudié dans le cours de Spéciale.

II- Electrode ou demi-pile

1- Electrode ou demi-pile

a- *Définition*

Une ***électrode*** ou ***demi-pile*** est constituée :

- ***d'un couple d'oxydoréduction ou couple redox***
- ***d'un électrolyte***
- ***d'un conducteur métallique***

L'***électrolyte*** est une solution aqueuse ***ionique*** permettant le transport du courant à l'intérieur de l'***électrode*** ou ***demi-pile*** par migration des ***ions*** lorsque l'électrode fonctionne. L'***électrode*** ou ***demi-pile*** est alors traversée par un courant électrique :

- la pile débite un courant électrique ;
- ou la cellule d'électrolyse est en fonctionnement.

Le rôle du ***conducteur métallique*** est d'assurer le transport du ***courant électrique*** par migration d'électrons lorsque l'électrode fonctionne. L'***électrode*** ou ***demi-pile*** est alors traversée par un courant :

- la pile débite un courant électrique ;
- ou la cellule d'électrolyse est en fonctionnement.

Dans certains cas, lorsque le *réducteur* du couple redox n'est pas un métal, on utilise un ***métal noble*** c'est-à-dire non oxydable (ou de potentiel standard élevé) tel que le platine ou l'or.

b- *Exemples d'électrode*

i- *Electrode de première espèce*

Une ***électrode de première espèce*** est constituée :

- d'un ***métal***, réducteur du couple redox
- et de son cation métallique en solution aqueuse

Une ***électrode de première espèce*** est par exemple :

- lame de cuivre plongeant dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre $CuSO_4$:
  - ***couple redox*** : $Cu(s) / Cu^{2+}(aq)$
  - ***électrolyte*** : solution aqueuse ionique de sulfate de cuivre, les ions dissociés Cu^{2+} et SO_4^{2-}
  - ***conducteur métallique*** : cuivre

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Remarque :
La chaine électrochimique de cette électrode est schématisée par :
Cu(s)/Solution aqueuse de sulfate de cuivre
On indique un changement de phase en le métal solide et la solution aqueuse liquide par le symbole « / ».

ii- Electrode de seconde espèce

Une ***électrode de seconde espèce*** est constituée :

- d'un métal,
- d'un ***oxydant*** sous forme de sel peu soluble dans l'eau ;
- il y a alors nécessité d'introduire dans l'eau un solide ionique fortement soluble et contenant un ion commun avec celui de l'oxydant. La dissolution de l'oxydant dans l'eau est alors limitée par un effet d'ions communs (cf. Cours Solubilité et précipitation).

Une ***électrode de seconde espèce*** par exemple :

- ***Electrode au calomel*** Hg_2Cl_2 constituée :
  - ***conducteur métallique*** : fil de platine au contact de mercure liquide,
  - ***couple redox*** : mercure/calomel Hg_2Cl_2 (s) sel très peu soluble dabs l'eau
  - ***électrolyte*** : solution aqueuse ionique de chlorure de potassium, les ions K^+ et Cl^- étant dissociés dans l'eau, les ions chlorure limitant la solubilité du calomel dans l'eau.

La chaîne électrochimique de l'***électrode au calomel*** est :

Pt (s) / Hg (l) / Hg_2Cl_2 (s) / solution aqueuse de KCl

Remarque :
L'***électrode au calomel saturée*** est de chaîne électrochimique :

Pt (s) / Hg (l) / Hg_2Cl_2 (s) / solution aqueuse ***saturée*** en KCl(s)

L'***électrode au calomel saturée*** est une ***électrode de référence*** (cf. ci-après)

Une autre ***électrode de seconde espèce*** par exemple :

- ***Electrode d'argent :*** constituée :
  - ***conducteur métallique*** : fil d'argent,
  - ***couple redox*** : argent/recouvert de chlorure d'argent AgCl(s), sel très peu soluble dans l'eau
  - ***électrolyte*** : solution aqueuse ionique de KCl, les ions K^+ et Cl^- étant dissociés dans l'eau, les ions chlorure limitant la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau.

La chaîne électrochimique de l'***électrode d'argent*** est :

Ag(s) / AgCl (s) / solution aqueuse de KCl

L'***électrode d'argent*** est une ***électrode de référence*** (cf. ci-après)

iii- Electrode de troisième espèce

Une ***électrode de troisième espèce*** est constituée :

- d'un ***métal inoxydable*** tel que le platine Pt,
- d'un ***couple redox*** dont les deux espèces sont dissoutes en solution aqueuse sous forme d'ions.

Une ***électrode de troisième espèce*** est par exemple :

- ***conducteur métallique*** : fil de platine,
- ***électrolyte*** : solution aqueuse ionique de chlorure ferreux $FeCl_2$ et de chlorure ferrique $FeCl_3$, les cations ferrique Fe^{3+} et ferreux Fe^{2+} étant dissociés dans l'eau,

La chaîne électrochimique de cette ***électrode*** est :

Pt / solution aqueuse de Fe^{2+}, Fe^{3+}

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Remarque :

Si on plonge une lame de fer dans une solution aqueuse contenant du chlorure ferreux $FeCl_2$ et du chlorure ferrique $FeCl_3$, on a alors constitué non pas une électrode (3 couples redox présents) mais une pile dite de « ***corrosion*** » pour laquelle le fer est oxydé par le cation ferrique Fe^{3+} en cation ferreux Fe^{2+}. Il y a donc ***corrosion*** du fer.

Il faut plonger dans la solution aqueuse contenant le couple redox dont les deux espèces sont dissoutes dans l'eau, un métal « ***noble*** » ou inerte (c'est-à-dire qui ne s'oxyde pas) de telle sorte à avoir un ***conducteur métallique***.

c- *Electrode de référence*

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est connue et fixé.

L'Electrode Standard à Hydrogène ou ESH est une électrode de référence de chaîne électrochimique :

$$Pt / H_2(g) / H^+(aq)$$

le platine étant pur solide sous 1 bar,

le dihydrogène gazeux et pur ayant un comportement de gaz parfait sous une pression partielle 1 bar

et une activité des protons H^+ en solution aqueuse de 1

Cette électrode est ***irréalisable expérimentalement*** dans la mesure où l'état standard d'un soluté est un état ***purement hypothétique***. Il s'agit en effet d'un ***état hypothétique*** pour lequel le soluté est :

- ***infiniment dilué***,
- et à une ***concentration de*** 1 $mol.L^{-1}$ (ce qui n'est pas infiniment dilué !) ou une activité de 1 (soit une concentration égale à la concentration standard de 1 $mol.L^{-1}$).

Définitions du cours de Thermodynamique (cf. Cours de Spéciale) :

L'***état standard*** d'une espèce chimique dépend de son état physique :

- pour le solide, il s'agit du ***solide pur***, sous P° = 1 bar à une température T ;
- pour le liquide, il s'agit du ***liquide pur***, sous P° = 1 bar à une température T ;
- pour le gaz, il s'agit du ***gaz parfait pur***, sous P° = 1 bar à une température T ;
- pour le soluté, il s'agit du soluté ***infiniment dilué, sous P°=1 bar, à une concentration c°***(***état hypothétique du soluté***) à une température T. Cet état est purement ***hypothétique***.

Néanmoins, l'***ESH*** permet de fixer les potentiels d'électrode, le potentiel de cette électrode étant par convention nul. Par la suite, les valeurs de potentiel d'électrode seront données par rapport à celui de l'***ESH***. Comme on ne mesure que des différences de potentiel (entre électrode), cette convention n'est pas gênante.

Il existe d'autres électrodes de référence, elles bien « réelles » :

- ***Electrode au Calomel Saturée (saturée en calomel et en KCl) ou ECS est constituée :***

  $$Pt / Hg (l) / Hg_2Cl_2 (s) / \text{solution aqueuse saturée en KCl (s)}$$

  Cette électrode a un potentiel connu par rapport à celui de l'***ESH*** : $E_{ECS/ESH} \approx 0,25$ V. Elle est utilisée en ***potentiométrie*** ou en ***pH-métrie***.
- Electrode au ***sulfate de mercure (I)*** (mercureux) de chaîne électrochimique :

  $$Pt/Hg(l)/ Hg_2SO_{4(s)} / \text{solution aqueuse de sulfate de potassium } K_2SO_4$$

  Dans ces conditions, le potentiel par rapport à ESH est $E_{Hg_2SO_4 / ESH} \approx 0,63$ V.
- ***Electrode au chlorure d'argent*** de chaîne électrochimique :

  $$Ag(s) / AgCl (s) / \text{solution aqueuse de KCl}$$

  Son potentiel est déterminé par la concentration en ions chlorure Cl^-. KCl est souvent à la concentration de 3 $mol.L^{-1}$. Dans ces conditions, le potentiel par rapport à ESH est :

  $$E_{AgCl/ESH} \approx 0,21 \text{ V}.$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.