

Objectifs

- Définir l'électrode standard à hydrogène comme une demi-pile de référence permettant de déterminer le potentiel d'un couple redox correspondant à une autre demi-pile.
- Déterminer le potentiel d'un couple donné en utilisant la relation de Nernst, la composition du système étant donnée.
- Prévoir l'influence des concentrations sur la valeur du potentiel d'un couple.

Tout ce qui concerne les piles sera vu en PCM

I. Électrode Ou Demi-pile

I.1. Définition

Définition

- Une électrode ou demi-pile est un dispositif contenant les deux membres d'un couple redox.

Elle peut être constituée :

- ↳ d'un métal et de l'un de ses ions en solution.
- ↳ d'un conducteur métallique inaltérable et des deux espèces du couple en solution.

♥ potentiel d'oxydoréduction

- À chaque électrode est associé un potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction du couple, noté $E(\text{Ox}/\text{Red})$ qui se mesure en volt (V).
- Il n'est pas possible d'accéder expérimentalement au potentiel d'une électrode.

I.2. Pile

- En reliant deux électrodes par un pont salin, on constitue une pile.
- La tension à vide (ou force électromotrice f.e.m.) mesurée aux bornes de la pile en l'absence de courant, correspond à la différence des potentiels des deux électrodes.

♥ f.e.m. d'une pile

- La f.e.m. mesurée aux bornes d'une pile est : $U = E(\text{pôle } \oplus) - E(\text{pôle } \ominus)$

I.3. Nécessité D'une Référence

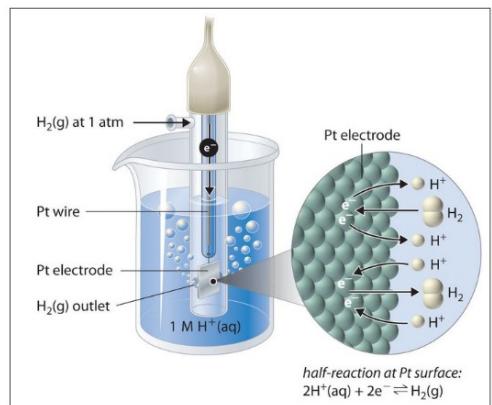
- On voit donc que le potentiel d'une électrode ne peut pas être mesuré directement : seule une différence de potentiel électrique peut-être mesurée.
 - ↳ Le potentiel redox est relatif à celui de l'autre électrode par rapport auquel il est mesuré.
 - ↳ Si on souhaite comparer le comportement de différentes électrodes, il est donc nécessaire de convenir d'une électrode de référence, toujours la même, qui servira à la constitution de la pile.
 - ↳ Si de plus le potentiel de l'électrode de référence est choisi nul, la f.e.m. de la pile est directement égale au potentiel redox de l'électrode étudiée.

♥ Electrode de référence

- C'est l'Électrode Standard à Hydrogène ou ESH qui constitue la demi-pile de référence permettant de déterminer le potentiel d'un couple redox d'une autre demi-pile.

I.4. Électrode Standard À Hydrogène

- L'Électrode Standard à Hydrogène met en jeu le couple $H^{+}_{(aq)} / H_{2(g)}$, et son potentiel vaut par convention $E(H^{+}_{(aq)} / H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$, quelle que soit la température.
- Il s'agit d'une demi-pile constituée d'un fil de platine, au contact d'une solution contenant des ions $H^{+}_{(aq)}$ et dans laquelle barbote du dihydrogène $H_{2(g)}$.
- Au laboratoire, l'électrode de référence est le plus souvent l'électrode au calomel saturée ou ECS. Le potentiel de l'ECS à 25 °C se trouve à 248 mV au-dessus de celui de l'ESH.



II. Potentiel D'oxydoréduction

II.1. Détermination Expérimentale

- En constituant une pile, dont l'une des demi-piles est l'ESH, on peut déterminer le potentiel de la seconde demi-pile c'est-à-dire le potentiel du couple correspondant.

Le potentiel d'un couple redox correspond à la tension à vide de la pile constituée par :

- ↳ une demi-pile contenant les deux membres de ce couple redox
- ↳ une électrode standard à hydrogène.

II.2. Relation De Nernst

Soit la demi-équation très générale du couple redox Ox / Red : a Ox + b B + n e⁻ = c Red + d D

Relation de Nernst

Le potentiel de ce couple est donné par la relation de Nernst :

$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{[Ox]^a \times [B]^b}{[Red]^c \times [D]^d} \right) \text{ à } 25 \text{ °C.}$$

↳ $E^0(Ox / Red)$ est le potentiel standard du couple dont la valeur est tabulée.

↳ [Ox], [B], [Red] et [D] sont les concentrations molaires effectives des espèces dissoutes.

↳ n est le nombre d'électrons échangés dans la demi équation du couple d'oxydoréduction

Pour aller plus loin

Comme pour les quotients de réactions :

↳ Dans le cas des solution diluées, la valeur numérique de la concentration correspond à la véritable grandeur permettant d'utiliser la relation de Nernst.

↳ Ni l'eau solvant, ni les solides n'apparaissent dans la relation de Nernst.

La fonction $\frac{0,06}{n} \times \log()$ est une simplification à 25 °C de $\frac{R \times T}{n \times F} \times \ln()$

↳ R = 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹ est la constante des gaz parfaits

↳ T est la température en Kelvin (K)

↳ F = 96500 C·mol⁻¹ est la constante de Faraday.

On constate donc que le potentiel d'un couple d'oxydoréduction dépend de la température, du nombre d'électrons échangés et des concentrations des espèces dissoutes

Exemples de potentiels standard

Oxydant	$E^0 \text{ (V)}$	Réducteur
F_2	+2,87	F^-
$S_2O_8^{2-}$	+2,01	SO_4^{2-}
Au^+	+1,69	Au
Cu^{2+}	+0,34	Cu
CH_3CHO	+0,19	CH_3CH_2OH
SO_4^{2-}	+0,17	SO_2
$S_4O_6^{2-}$	+0,08	$S_2O_3^{2-}$
H_3O^+	0,00	$H_2(g)$
CH_3CO_2H	-0,12	CH_3CHO
Pb^{2+}	-0,13	Pb
Sn^{2+}	-0,13	Sn
Ni^{2+}	-0,25	Ni
Cd^{2+}	-0,40	Cd
Fe^{2+}	-0,44	Fe
Cr^{3+}	-0,74	Cr
Zn^{2+}	-0,76	Zn

II.3. Influence Des Concentrations Sur Le Potentiel D'électrode

Comme la fonction logarithme est une fonction croissante :

- ↪ une augmentation du rapport $\frac{[Ox]^a}{[Red]^c}$ via une augmentation de la concentration en oxydant $[Ox]$ provoque une augmentation du potentiel de l'électrode.
- ↪ une diminution du rapport $\frac{[Ox]^a}{[Red]^c}$ via une augmentation de la concentration en réducteur $[Red]$ provoque une diminution du potentiel de l'électrode.