

Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Notion d'électrode

Février 2003

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	<i>2</i>
---------------------------	----------

Table des matières

1 Généralités	3
2 Potentiel d'électrode	3
3 Electrodes de référence	3
3.1 Electrode à hydrogène	3
3.2 Electrode au calomel	4
3.3 Electrode d'argent	5
4 Electrode de pH	6
4.1 Fonctionnement	6
4.2 Etalonnage	6
5 Electrodes et corrosion	7
5.1 L'anode sacrificielle	7
5.2 Passivation	9

1 Généralités

On appelle électrode tout métal plongé dans une solution. On les range en plusieurs catégories :

- électrodes de type I : il s'agit d'un métal (M) plongé dans une solution d'un de ses ions (M^{n+}), comme du cuivre dans une solution de sulfate de cuivre II. Cette électrode prend un certain potentiel, dont la valeur est fixée par l'équation de Nernst

$$E = E^o(Cu^{2+}/Cu) + 0,03 \log([Cu^{2+}])$$

- électrodes de type II : un métal (typiquement Ag) plongé dans une solution dont un de ses ions est essentiellement sous forme de précipité (Ag^+ en présence d'un excès Cl^-). Le potentiel est encore donné par l'équation de Nernst, mais on peut y intégrer le produit de solubilité du sel précipité :

$$E = E^o(Ag^+/Ag) + 0,06 \log([Ag^+]) = E^o(Ag^+/Ag) + 0,06 \log\left(\frac{K_s}{[Cl^-]}\right)$$

- électrodes de type III : un métal inattaquable (platine le plus souvent) plongé dans une solution contenant deux ions métalliques d'un même métal (Fe^{2+} et Fe^{3+} par exemple). Cette électrode prend un certain potentiel, donné par

$$E = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

2 Potentiel d'électrode

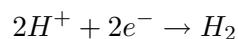
3 Electrodes de référence

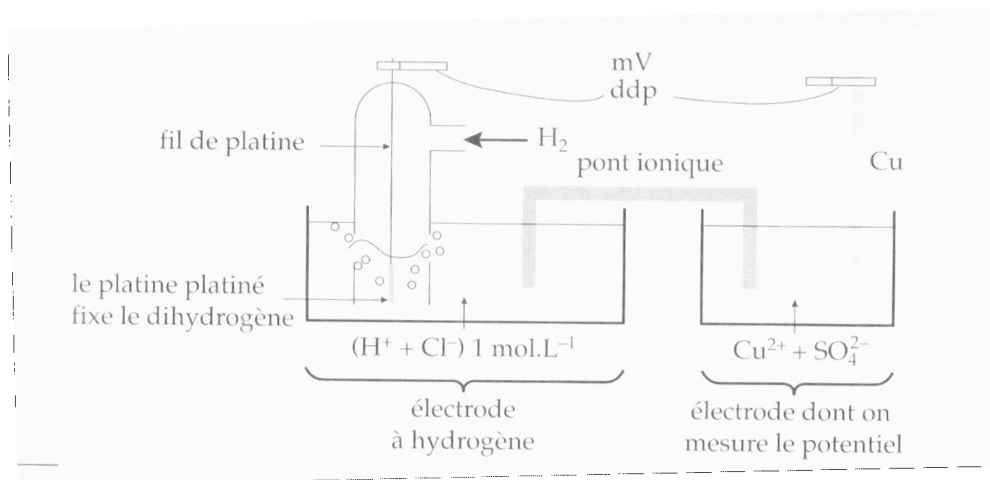
3.1 Electrode à hydrogène

C'est la référence absolue mais elle reste peu commode d'emploi. L'ENH est choisie comme référence universelle, avec $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $P(H_2) = 1 \text{ bar}$.

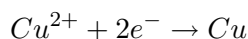
En voici le schéma de constitution :

A chaque électrode, les demi-équations rédox électroniques sont





et

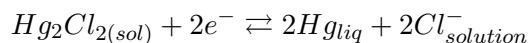


Le potentiel peut être lent à stabiliser à cause du barbotage ; le fil de platine doit effleurer la solution molaire d'acide de manière à garder une pression constante de 1 bar.

Dans la pratique, en chimie, personne ne s'encombre de la référence à 0,0000 V ainsi constituée : on prend une électrode de référence plus commode, au calomel, qui intègre en outre son propre pont ionique.

3.2 Electrode au calomel

La formule du calomel est Hg_2Cl_2 car l'ion mercure Hg^+ n'existe que sous forme dimère Hg_2^{2+} . C'est un solide blanc peu soluble dans l'eau, qui réagit selon l'équation

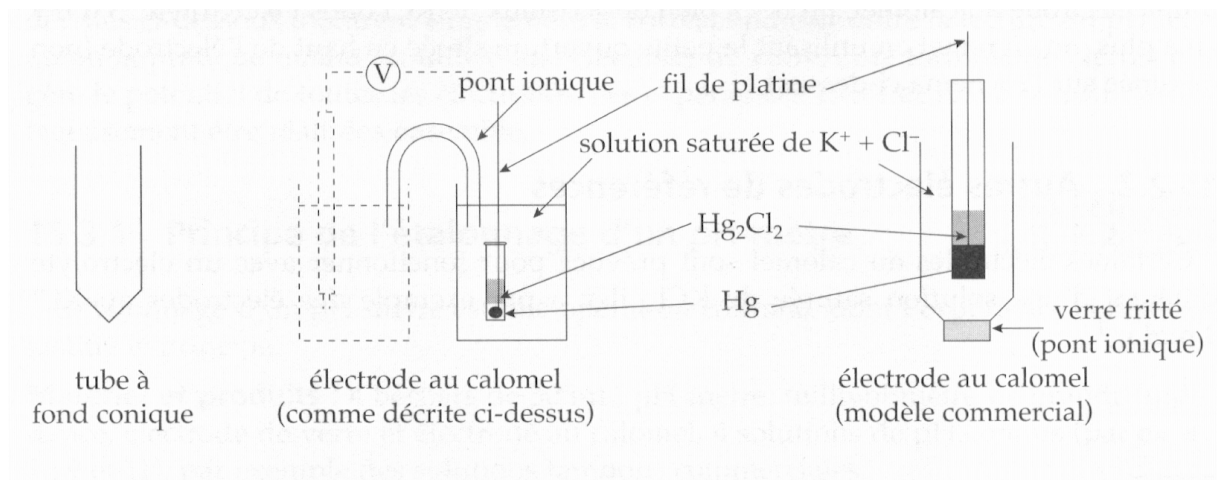


et l'équation de Nernst donne le potentiel

$$E = E^o(Hg_2Cl_2/Hg) + 0,03 \log\left(\frac{1}{[Cl^-]^2}\right) = E^o - 0,06 \log([Cl^-])$$

A 25°C, si la solution de KCl est effectivement saturée (238 g.L⁻¹ à 20°C), on obtient le potentiel de 0,2412 V.

L'utilisation d'une solution saturée (= présence de cristaux dans le tube)



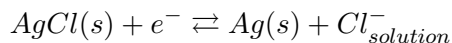
permet de garder constante la concentration $[Cl^-]$.

Remarque : il peut se poser des problèmes pour des solutions contenant les ions Ag^+ , qui peut traverser le verre fritté pour venir précipiter les chlorure en $AgCl$. On remplace alors le calomel par Hg_2SO_4 (sulfate mercurieux) ou on protège l'électrode au calomel à l'aide d'une allonge ionique.

3.3 Electrode d'argent

Il s'agit d'un fil d'argent, recouvert en partie d'un film d' $AgCl$ et plongeant dans une solution saturée de KCl avec quelques gouttes de $AgNO_3$.

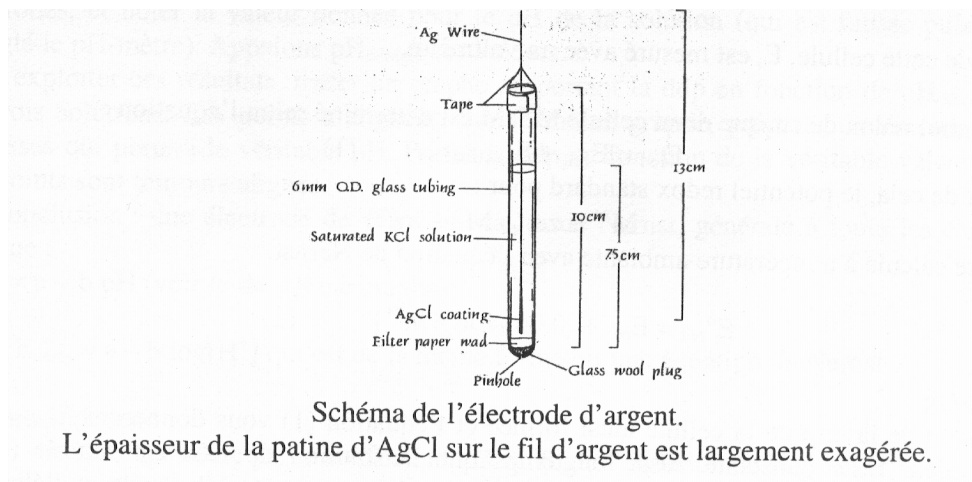
L'équation rédox du couple lié à l'électrode est



et le potentiel donné par l'équation de Nernst associée

$$E = E^o - 0,06 \log([Cl^-])$$

Comme la solution d'électrolyte KCl utilisée est saturée, il vient que la concentration $[Cl^-]$ est constante et fixée par le K_s de KCl dans l'eau.



4 Electrode de pH

4.1 Fonctionnement

Autrement appelée électrode de verre, elle utilise le potentiel d'une membrane de verre séparant la solution à étudier d'une solution de pH fixé (le plus souvent $[H^+] = 1 \text{ M}$). Le potentiel de cette dernière solution est mesuré à l'aide d'une électrode Ag/AgCl, le plus souvent par rapport à une électrode au calomel plongée dans la même solution et connectée au même pH-mètre.

Une telle électrode est dite spécifique aux ions H^+ . En effet, sa réponse est de la forme

$$E = A + B \log[H^+] + C \log[Na^+] + D \log[K^+] + \dots$$

où B est très grand devant C, D et les autres coefficients logarithmiques. On se rend compte qu'en plongeant dans une solution très concentrée en ions autres de H^+ (par exemple en solution très basique, $[OH^-] > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), la réponse de l'électrode n'est plus liée au pH seul, mais des coefficients ne peuvent alors plus être négligés. En reprenant cet exemple, on évitera de dépasser un pH de 11 avec une électrode de verre (voire 13 au mieux).

4.2 Etalonnage

On peut tracer l'évolution des mesures de solutions de pH réel connu en dérégulant les boutons de standardisation et de pente du pH-mètre. On se

rendra compte que

- on retrouve la loi de Nernst, puisque

$$E_{verre} = A + B/pH_{reel}$$

- étalonner l'appareil, c'est transformer la réponse de l'électrode (en mV) de manière à mesurer le pH

L'étalonnage nécessite donc deux solutions tampon (comme une droite deux points pour être définie) pour

- faire glisser la droite de mesure pour obtenir un point origine, fixé pour la plupart des constructeurs à $pH = 7$: on parle de standardisation.
- changer la pente de la droite de mesure de manière à ce qu'elle acquière une pente correcte : on utilise une solution tampon de pH voisin de celui d'étude, si possible ($pH = 4$ par exemple).

5 Electrodes et corrosion

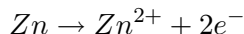
La corrosion regroupe toutes les réactions d'oxydation des métaux, en particulier par le dioxygène de l'air ou celui dissous dans l'eau. Outre l'application de peintures (= soustraction du métal au contact des agents oxydants), il existe des méthodes électrochimiques de protection des métaux.

5.1 L'anode sacrificielle

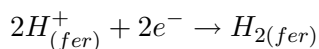
Une pièce en fer peut être protégée par une pièce en autre métal, tel que le zinc, qui va s'oxyder à sa place. L'analyse de cette situation en terme de pile donne au zinc l'appellation d'anode, endroit où se déroule effectivement l'oxydation.

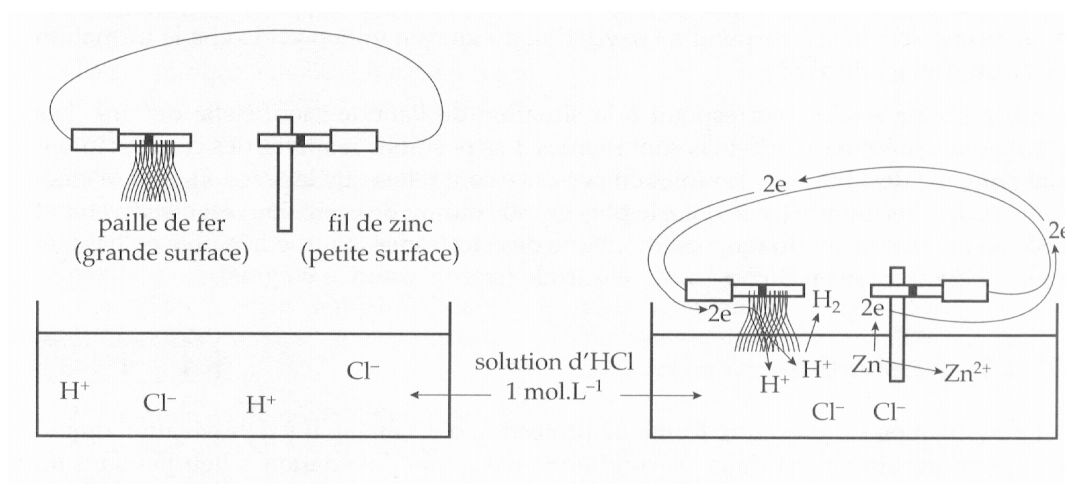
On peut réaliser des expériences simples concernant le fer et le zinc trempant dans de l'acide chlorhydrique molaire. Les deux métaux, seuls, sont attaqués par l'acide ; en les reliant, malgré les apparences gazeuses, c'est le zinc qui s'oxyde et les ions Zn^{2+} qui se forment ; au contact du fer, c'est en fait H^+ qui est réduit en H_2 .

Qualitativement, le graphe précédent permet de comprendre ce qui se passe : Zn s'oxyde selon la demi-équation

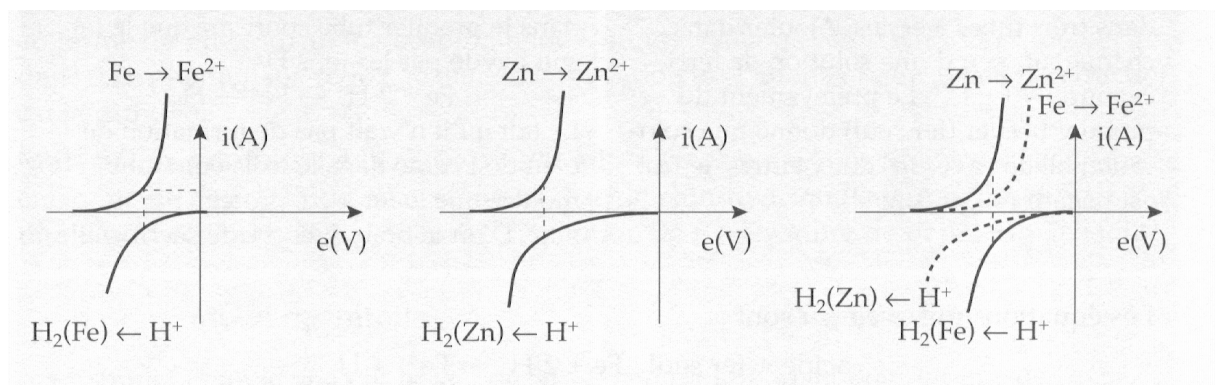


Le fil conducteur permet uniquement le transfert des électrons qui arrivent au contact des ions H^+ de la solution sur le fer. On observe à cet endroit la réduction





Les courbes i - E permettent de justifier cette observation.



Ces courbes doivent être analysées en remarquant que c'est la réaction la plus rapide (cinétiquement) qui a lieu (ce sont donc les courbes les plus distantes entre elles qui déterminent la réaction rédox qui se déroule).

La première courbe montre l'oxydation du fer en milieu acide. Le trait pointillé horizontal indique le courant de corrosion (proportionnel à la vitesse de formation de H_2 au contact du fer), et le trait vertical le potentiel de l'électrode de fer.

La seconde courbe correspond à l'oxydation du zinc en milieu acide et à la formation de H_2 au contact du zinc.

La troisième courbe représente la situation de l'anode sacrificielle en réunissant

les courbes précédentes. Elle montre que la réaction dont la cinétique est la plus grande est celle où H^+ au contact du fer est une électrode, et $Zn \rightarrow Zn^{2+}$ est l'autre électrode.

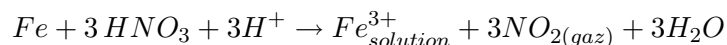
5.2 Passivation

On parle de passivation quand une pièce métallique est dans des conditions telles que l'oxydation a lieu pendant un petit moment, suffisant pour qu'un oxyde se forme autour du métal et devienne une protection suffisante pour empêcher l'oxydation ultérieure du métal.

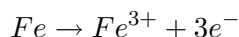
Par exemple, on peut passiver le fer à l'aide d'une solution d'acide nitrique très concentré dans laquelle on trempe la pièce. Le fer est oxydé en Fe^{3+} et les nitrates réduits en NO_2 (vapeurs rousses) ; l'oxyde de fer qui s'est alors formé protégera la pièce de l'attaque d'une solution moins concentrée (5 M par exemple) de HNO_3 .

On peut dépassiver la pièce en grattant (pas avec du fer), ou en reliant la pièce à une électrode métallique qu'on immerge dans l'acide.

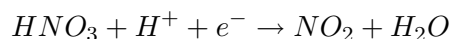
L'équation chimique mise en jeu est, dans l'acide nitrique dilué



On peut l'obtenir à partir des demi-équations



et



même si la réduction de HNO_3 passe d'abord par NO puis à NO_2 grâce au dioxygène de l'air. En l'absence d'air, on n'observerait pas de dégagement roux, car NO est un gaz incolore.

Notons enfin que l'oxyde de fer formé lors de la passivation sous acide concentré n'a pas une formule simple. Cet oxyde protecteur est semblable à l'alumine qui se dépose très rapidement sur l'aluminium (facilement oxydable) au contact de l'air. L'alu ne rouille effectivement pas. En revanche, la rouille formée par oxydation du fer n'est pas étanche et se laisse traverser par O_2 continuant à corroder le fer jusqu'à disparition totale. Un autre oxyde protecteur célèbre est celui qu'on trouve sur les toits des monuments parisiens (opéra notamment), l'oxyde de cuivre (vert de gris), formé à l'aide d' O_2 et de traces d'acide, et qui constitue une couche étanche à la corrosion.