

Solutions aqueuses : Ch I : Les réactions d'oxydo-réduction

Activité à compléter : Différents types d'électrodes

Il s'agit ici de présenter les électrodes régulièrement utilisées en TP sur un plan descriptif ainsi que théorique.

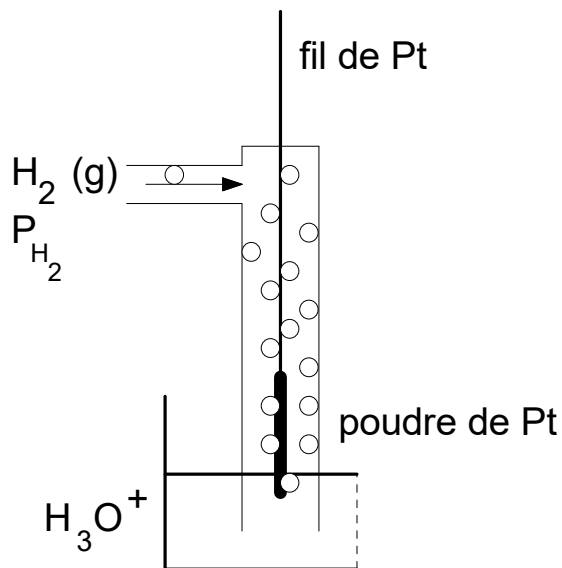
1°) Exemples d'électrode à gaz

Nous avons déjà vu l'électrode à hydrogène ; elle sert comme électrode de référence.

Refaire le dessin, préciser le couple redox mis en jeu et la demi-équation redox associée.

Quel est le potentiel de l'électrode standard de référence ?

Electrode à hydrogène : $H_2O/H_2(g)$



demi-équation redox :



formule de Nernst :

$$E = E^\circ(H_3O^+/H_2) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[H_3O^+]^2}{P_{H_2}}$$

Rem : si $a(H_3O^+) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ et $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$: c'est l'électrode standard à hydrogène (ESH) pour laquelle $E = E^\circ(H_3O^+/H_2) = 0,000 \text{ V}$

Il y a d'autres électrodes à gaz, comme **l'électrode à oxygène** :

Voici sa notation conventionnelle : $|| \text{KOH } 1 \text{ mol.L}^{-1} | \text{O}_2(\text{g}) \text{ 1bar} | \text{Pt(s)}$

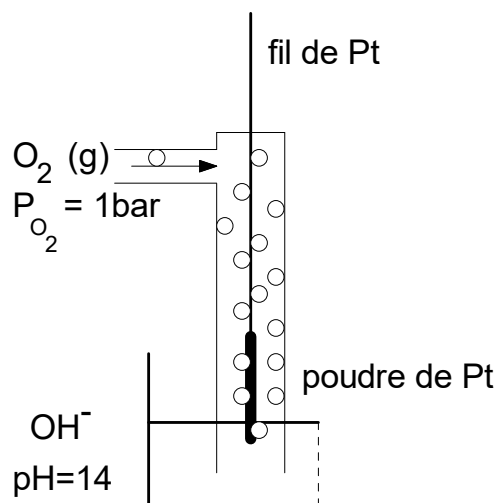
On donne le potentiel standard (à pH = 0) du couple O(O)/O(-II) : 1,23 V/ESH

Faire le dessin, préciser le couple redox mis en jeu et les demi-équations redox associées en milieu respectivement acide ou basique. Ecrire la formule de Nernst en milieu acide puis en milieu basique.

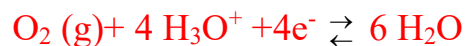
Calculer le potentiel redox de cette électrode dans les conditions de pH indiquées (KOH 1 mol.L⁻¹ cad pH = 14)

On assimilera activité et concentration, même si on est en dehors du domaine de validité de cette approximation.

Electrode à oxygène : O₂(g) / H₂O



demi-équation redox en milieu acide :



formule de Nernst :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^4 = \\ &= E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log 1 * K_e^4 = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log 1 * (10^{-14})^4 = 0,39 \text{ V} \end{aligned}$$

demi-équation redox en milieu basique :



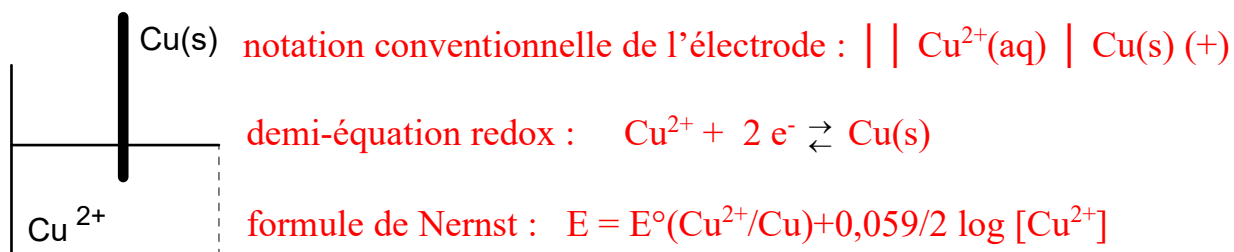
formule de Nernst en milieu basique : $E = E'^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) + \frac{0,059}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4}$ ici $E'^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,39 \text{ V}$

Remarque : Cette valeur E'°(O₂/OH⁻) est en fait un potentiel standard apparent à pH 14

2°) Exemples d'électrode métallique dite de troisième espèce :

Couple redox	½ équation redox	Loi de Nernst
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ milieu acide	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$
$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_{2(\text{s})}$ milieu neutre ou basique	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{HO}^-$	$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{0,059}{3} \log [\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^4$ Utiliser la valeur réelle du pH

3°) Electrode métallique de première espèce :



4°) Electrodes métalliques de deuxième espèce :

Exemple 1 : Electrode $\text{AgCl}(\text{s}) / \text{Ag}(\text{s})$:

Détermination du potentiel standard apparent en présence de chlorure :

Modelisations 1^{ère} espèce : $E = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$

2^{ème} espèce : $E = E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$

On en déduit $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \text{pKs} = \underline{\underline{0,224 \text{ V}}}$

$E(\text{AgCl}, \text{KCl } 3\text{M}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - 0,059 \log a(\text{Cl}^-) \approx \underline{\underline{0,215 \text{ V}}}$

Exemple 2 : l'électrode au calomel, saturée en KCl : ECS

Exercice d'application : faire le calcul du potentiel de l'ECS, électrode de référence secondaire courante

a) En utilisant la valeur de la concentration des ions chlorures $S(\text{KCl}) = 4,83 \text{ mol.L}^{-1}$

b) En utilisant la valeur de l'activité des ions chlorures $a(\text{Cl}^-) = 2,16$

Le potentiel du couple $\text{Hg}(+I)/\text{Hg}(0)$ est unique car dans $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ le mercure est au même N.O. que dans Hg_2^{2+}

puisque ces deux espèces sont liées par la réaction de dissolution : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $K_s = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$

modélisation	1 ^{ère} espèce $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(\ell)$	2 ^{ème} espèce $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Hg}(\ell)$
demi équation redox	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\ell)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{Cl}^-$
loi de Nernst	$E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}]$ donnée	$E = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$ inconnu

Remarque l'activité du mercure liquide, insoluble dans l'eau et seul dans sa phase vaut 1 :

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) - \frac{0,059}{2} \text{p}K_s$$

AN. $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = 0,792 - \frac{0,059}{2} * 17,9 = 0,264 \text{ V}$ potentiel standard apparent du couple $\text{Hg}(+I)/\text{Hg}(0)$ en présence de Cl^-

a) $E(\text{ECS}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) - 0,059 \log [\text{Cl}^-] = 0,224 \text{ V}$

b) $E(\text{ECS}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) - 0,059 \log a(\text{Cl}^-) = 0,244 \text{ V}$