

Cette séquence s'appuie sur la notion de **demi-pile et de pile** (T^{le}STL.PCM)

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.

1.1. Électrode ou demi-pile

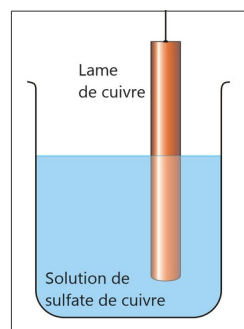
- Une électrode ou demi-pile est un dispositif contenant les deux membres d'un couple redox. Elle peut être constituée :

↳ d'un métal et de l'un de ses ions en solution.

Ex : Une lame de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ qui plonge dans une solution contenant des ions cuivre II $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ constitue une électrode du couple $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$.

↳ d'un conducteur métallique inaltérable et des deux espèces du couple en solution.

Ex : un fil de platine qui plonge dans une solution contenant des ions fer II $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et des ions fer III $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ constitue une électrode du couple $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$.



À chaque électrode ou demi-pile est associé un potentiel d'électrode ou potentiel redox du couple, noté $E(\text{Ox/Red})$ qui se mesure en volt (V).

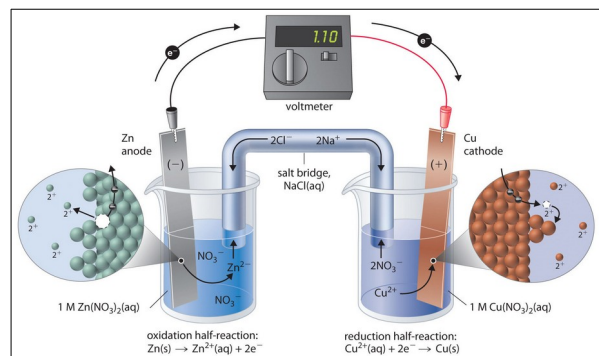
Il n'est pas possible d'accéder expérimentalement au potentiel d'une électrode.

1.2. Pile

- En associant deux électrodes (deux demi-piles) par un pont salin, on constitue une pile.

La tension à vide (ou force électromotrice f.é.m.) mesurée aux bornes de la pile en l'absence de courant, correspond à la différence des potentiels des deux électrodes.

- Ainsi, dans le cas de la pile Cuivre / Zinc où les concentrations en ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ sont égales, le voltmètre mesure une tension à vide de 1,10 V.



↳ La différence des potentiels redox de $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}$ dans ces conditions vaut $U = 1,10 \text{ V}$.

La f.é.m. est : $U = E(\text{pôle } \oplus) - E(\text{pôle } \ominus)$ soit : $E(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) - E(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}) = 1,10 \text{ V}$.

2.1. 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.é.m. de la pile est directement égale au potentiel redox de l'électrode étudiée.

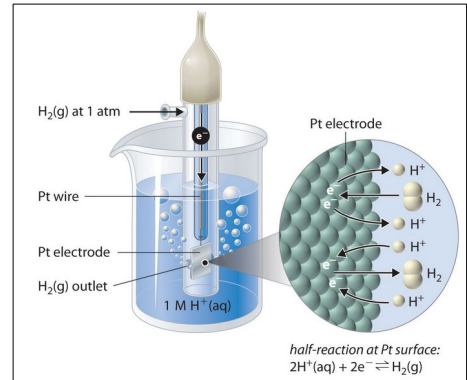
C'est l'Électrode Standard à Hydrogène ou ESH qui constitue la demi-pile de référence permettant de déterminer le potentiel d'un couple redox d'une autre demi-pile.

2.2. 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.



2.3. Potentiel redox

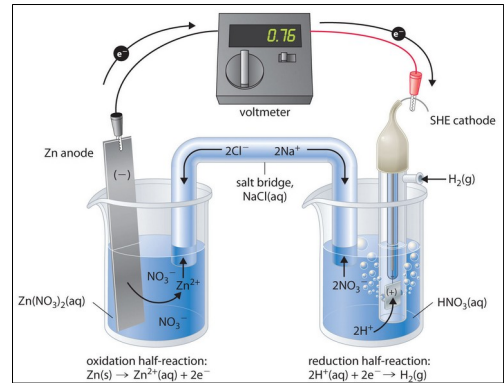
• En constituant une pile, dont l'une des demi-piles est l'ESH, on peut déterminer le potentiel de la seconde demi-pile c'est-à-dire le potentiel du couple correspondant.

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.

• Dans l'exemple ci-contre, l'ESH est associée à l'électrode du zinc de concentration en ions zinc est $[Zn^{2+}_{(aq)}] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

La tension à vide, ou différence de potentiel, est :
 $U = E(\text{pôle } \oplus) - E(\text{pôle } \ominus)$
 d'où $U = E(\text{ESH}) - E(Zn^{2+} / Zn)$
 soit $U = 0,00 - E(Zn^{2+} / Zn)$, et comme $U = 0,76 \text{ V}$, le potentiel du couple $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$ dans les conditions de l'expérience vaut :
 $E(Zn^{2+} / Zn) = -0,76 \text{ V}$.



3.1. Calcul du potentiel du couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$

• La demi équation redox du cuivre est : $1 Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = 1 Cu_{(s)}$

Le potentiel du couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ est noté $E(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)})$ est donné par la relation de Nernst qui s'écrit :

$$E(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) = E^0(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{[Cu^{2+}_{(aq)}]^1}{1^1}\right) \text{ à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

↳ $E^0(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)})$ est le potentiel standard du couple qui vaut : $E^0(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$ (Valeur tabulée)

↳ $[Cu^{2+}_{(aq)}]$ est la concentration molaire effective des ions cuivre dans la solution.

↳ Comme pour les quotients de réaction, $[Cu_{(s)}]$ du cuivre solide est remplacé par la valeur 1.

• La relation se simplifie en : $E(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) = 0,34 + 0,03 \times \log([Cu^{2+}_{(aq)}])$ à 25 °C.

3.2. Relation de Nernst

Soit la demi-équation très générale du couple redox Ox / Red :



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

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

- ↳ $E^0(\text{Ox / Red})$ est le potentiel standard du couple dont la valeur est tabulée.
- ↳ $[\text{Ox}_{(aq)}]$, $[\text{B}_{(aq)}]$, $[\text{Red}_{(aq)}]$ et $[\text{D}_{(aq)}]$ sont les concentrations molaires effectives des espèces dissoutes.

Exemples de potentiels standard		
Oxydant	E^0 (V)	Réducteur
F ₂	+2,87	F ⁻
S ₂ O ₈ ²⁻	+2,01	SO ₄ ²⁻
Au ⁺	+1,69	Au
Cu ²⁺	+0,34	Cu
CH ₃ CHO	+0,19	CH ₃ CH ₂ OH
SO ₄ ²⁻	+0,17	SO ₂
S ₄ O ₆ ²⁻	+0,08	S ₂ O ₃ ²⁻
H ₃ O ⁺	0,00	H ₂ (g)
CH ₃ CO ₂ H	-0,12	CH ₃ CHO
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

3.3. Remarques

Remarque 1 Comme pour les quotients de réactions :

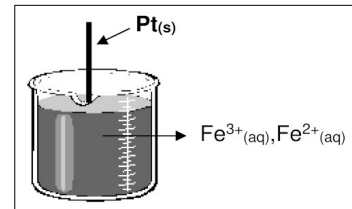
- ↳ Dans le cas des solution diluées, la valeur numérique de la concentration correspond à la véritable grandeur permettant d'utiliser la relation de Nernst.
- ↳ Ni l'eau solvant, ni les espèces chimiques solides n'apparaissent dans la relation de Nernst.

Remarque 2 La fonction $\frac{0,06}{n} \times \log()$ est une simplification à 25 °C de $\frac{R \times T}{n \times F} \times \ln()$

- ↳ $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits
- ↳ T est la température en Kelvin (K)
- ↳ $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday.

4. Influence des concentrations sur le potentiel d'électrode

- On étudie l'électrode constituée d'un fil de platine, plongeant dans une solution contenant des ions fer II Fe²⁺_(aq) et fer III Fe³⁺_(aq), de concentrations notées [Fe²⁺_(aq)] et [Fe³⁺_(aq)].



- Ces ions sont les membres du couple redox Fe³⁺_(aq) / Fe²⁺_(aq) de demi équation : Fe³⁺_(aq) + e⁻ = Fe²⁺_(aq)

- Le potentiel du couple Fe³⁺_(aq) / Fe²⁺_(aq) de cette électrode est donné par la relation de Nernst :

$$E(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = E^0(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \times \log\left(\frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{3+}]^1}{[\text{Fe}_{(aq)}^{2+}]^1}\right) \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

qui se simplifie en : $E(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0,77 + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{3+}]}{[\text{Fe}_{(aq)}^{2+}]}\right) \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$

- Comme la fonction logarithme est une fonction croissante :

- ↳ une augmentation du rapport $\frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{3+}]}{[\text{Fe}_{(aq)}^{2+}]}$ via une augmentation de la concentration en oxydant [Fe³⁺_(aq)] provoque une augmentation du potentiel de l'électrode.

- ↳ une diminution du rapport $\frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{3+}]}{[\text{Fe}_{(aq)}^{2+}]}$ via une augmentation de la concentration en réducteur [Fe²⁺_(aq)] provoque une diminution du potentiel de l'électrode.