

## CHAPITRE 6 : LES REACTIONS D'ELECTRODES

### A. INTRODUCTION

De façon générale, un système électrochimique est constitué de plusieurs phases conductrices de l'électricité, connectées en série.

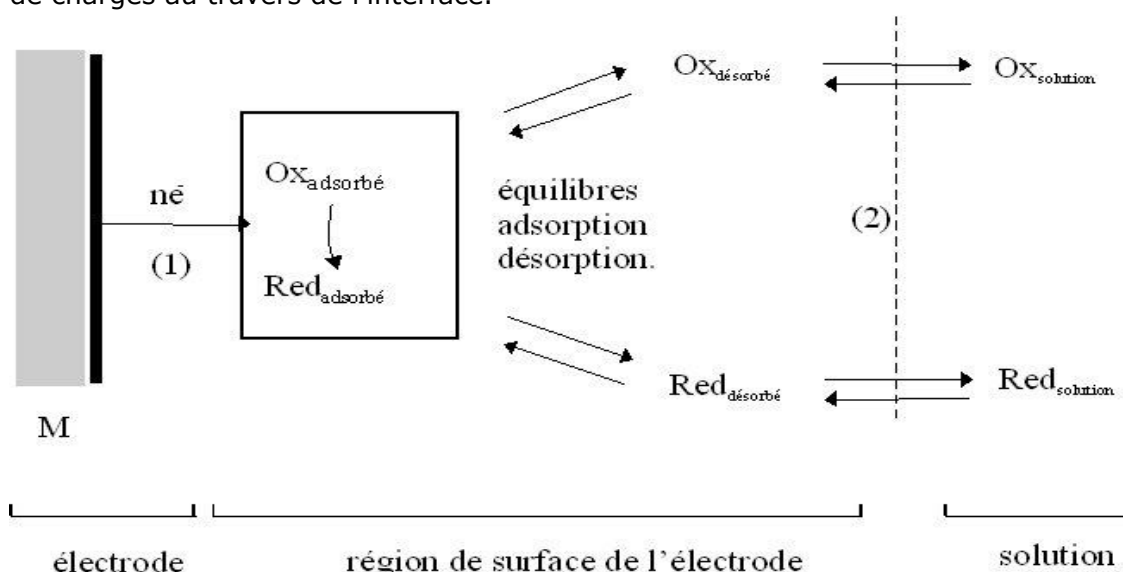
En particulier, les systèmes classiques (pile ou électrolyseur) sont composés de deux électrodes (conductivité électronique) plongeant dans un milieu électrolytique (conductivité ionique).

Lorsque deux phases conductrices de l'électricité sont mises en contact l'une avec l'autre, il apparaît une différence de potentiel électrique appelée:

- **Tension électrique absolue** de l'électrode dans le cas du contact métal-solution électrolytique ;
- **Potentiel de jonction liquide** dans le cas du contact entre deux phases électrolytiques différentes ;
- **Effet Pelletier** dans le cas du contact métal1 - métal2.

Cette différence de potentiel correspond au transfert de charge électriques (ions, e-) d'une phase à l'autre.

Nous nous intéresserons plus particulièrement au contact métal-solution électrolytique. Dans ce cas, les réactions associées sont qualifiées de réactions d'électrodes; réactions souvent complexes, dont l'une des étapes élémentaires est nécessairement un transfert de charges au travers de l'interface.



Si on se limite au cas du contact métal - solution électrolytique, les électrodes peuvent être le siège de deux types de processus:

- les processus faradiques
- les processus non-faradiques

### **Processus faradiques**

Le transfert d'électrons à travers l'interface métal-solution provoque une oxydation ou une réduction qui obéit à la loi de Faraday (proportionnalité entre la quantité de matière réduite ou oxydée et la quantité d'électricité traversant l'interface).

Le processus est qualifié de processus faradique et le courant qui y correspond est le courant faradique, ce courant est le seul courant utile.

### **Processus non-faradiques**

Dans certaines conditions, à un interface métal-solution donné, il peut exister un domaine de potentiel où aucune réaction de transfert de charges n'a lieu parce que de telles réactions sont thermodynamiquement impossibles ou cinétiquement défavorisées. Cependant, d'autres processus tels que adsorption ou désorption peuvent se produire.

Ces processus sont appelés non-faradiques bien qu'aucune charge ne traverse l'interface. Dans ces conditions des courants extérieurs capacitifs peuvent circuler (au moins transitoirement) lorsque le potentiel, l'aire de l'électrode et la composition de la solution sont modifiés.

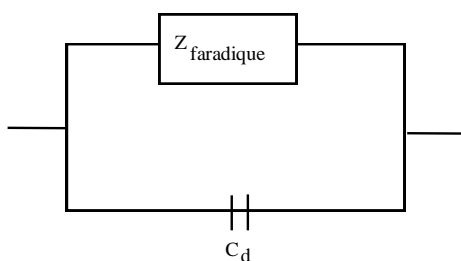
L'interface électrode-solution se comporte comme un condensateur de capacité  $C_d$ .

Toute variation de potentiel, de surface, de composition de l'interface peut engendrer des courants capacitifs de charge ou de décharge.

**En pratique, lorsqu'a lieu une réaction électrochimique (transfert d'électrons), on enregistre à la fois des processus faradiques et non faradiques et on mesure un courant global  $i_{glob.} = i_F + i_C$**

Ceci nous amène à représenter l'interface métal - solution par un schéma électrique équivalent général composé d'une impédance dite faradique en parallèle avec une capacité. Les composantes de l'impédance faradique dépendent du mécanisme de la réaction électrochimique étudiée.

Si l'impédance faradique est infinie, le courant faradique est nul et l'électrode est dite idéalement polarisable.



**Le courant capacitif joue surtout lors de l'étude des phénomènes transitoires, et en régime non stationnaire.**

Lorsque l'équilibre des réactions électrochimiques est atteint, celui-ci joue moins.

De toute façon, la cinétique des réactions d'électrode sera fortement conditionnée par la structure du contact intime électrode-solution électrolytique et on étudiera la structure de la double couche électrochimique.

Quand les réactions d'électrodes sont suffisamment rapides, elles peuvent atteindre un état d'équilibre auquel correspondra une différence de potentiel d'équilibre  $E_{\text{éq}}$ .

Le caractère particulier d'une réaction d'électrode est que l'on peut agir sur son équilibre en imposant à l'électrode un potentiel différent de son potentiel d'équilibre et réaliser au besoin la réaction dans un sens opposé au sens spontané correspondant à une affinité positive.

Ceci provient de ce que les électrons doivent être considérés comme un réactif ou un produit de réaction et que dans le cas des réactions d'électrodes, on peut à sa guise les fournir ou les soutirer en branchant les électrodes sur un circuit extérieur.

Comme pour les réactions chimiques pures, les réactions électrochimiques peuvent être envisagées sous deux aspects:

- Aspect thermodynamique:
  - Etude des différences de potentiel à l'équilibre
  - Formule fondamentale de la pile
  - Second principe ou loi du sens d'évolution des réactions
- Aspect cinétique:
  - Etude du mécanisme des réactions (schéma réactionnel)
  - Etude des vitesses de réaction, lois  $i = f(E)$  (étude des "surtensions d'électrodes")

En général, lorsqu'un courant faradique traverse l'interface électrode-solution, le potentiel est différent du potentiel d'équilibre à courant nul et on définit la surtension d'électrode par l'expression:

$$\eta = E_i - E_{\text{éq}}$$

avec  $E_i \equiv$  potentiel sous courant de l'électrode

## **B. THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE**

### **1. Définitions**

#### **Electrode**

L'électrode est formée de plusieurs phases conductrices (électroniques, ioniques) connectées en série, et les phases terminales sont nécessairement: l'une un métal, l'autre une solution électrolytique.

- Electrode de première espèce:  $Cu / Cu^{2+}$
- Electrode de seconde espèce:  $Ag / AgCl / KCl$  (voir paragraphe suivant)

#### **Pile (ou chaîne galvanique)**

Une pile est constituée de deux électrodes mises en contact par leurs solutions électrolytiques respectives. Si ces solutions sont identiques, on a une pile dite "**sans jonction liquide**".

Exemple :  $Pt / H_2$  (pression p) /  $HCl$  (C) /  $AgCl / Ag$

Si les solutions électrolytiques sont différentes et mises en contact par l'intermédiaire d'une paroi poreuse ou analogue, on a une pile dite "**avec jonction liquide**".

Exemple :  $Cu / CuSO_4 / ZnSO_4 / Zn$

La pile peut être le siège d'une réaction chimique globale et on l'appellera pile chimique (exemple: la pile de Daniell Cu-Zn), mais on peut également rencontrer des piles dites "**de concentration**" où la différence de potentiel proviendra de la différence de concentrations (d'activités) soit dans l'électrolyte ou même dans les électrodes. Ces piles pourront également comporter ou non une jonction liquide.

Exemple :  $Ag / AgCl / HCl (C_1) / HCl (C_2) / AgCl / Ag$

#### **Potentiel électrique interne ou galvani $\phi^\infty$**

C'est le potentiel régnant à l'intérieur d'une phase et défini par rapport à un point à l'infini dans le vide exempt de charges électriques.

Pour amener une charge élémentaire e de l'infini à l'intérieur de cette phase  $\infty$ , il faut déployer un travail  $e \cdot \phi^\infty$  ; c'est une grandeur définissable, mais non mesurable expérimentalement.

#### **Potentiel externe ou Volta $\psi^\alpha$**

Ce potentiel est défini d'après l'énergie  $e \cdot \psi^\alpha$  nécessaire au transfert d'une charge élémentaire e depuis l'infini jusqu'à la surface de la phase.  $\psi$  est lié à la charge

électrostatique excédentaire de la surface ( $\psi = 0$  pour une surface sans charge positive ou négative en excès).

### **Potentiel de surface $\chi^\alpha$**

$\chi^\alpha = \phi^\alpha - \psi^\alpha$  : c'est la différence de potentiel entre l'intérieur et la surface d'une phase  $\alpha$

### **Tensions d'électrode et de pile**

#### **a) Tension absolue d'électrode**

On appelle d'une façon générale "**tension absolue d'électrode**" ou tension galvanique la différence

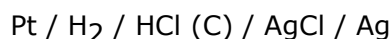
$$E_{I/II} = \phi^I (\text{électrode}) - \phi^{II} (\text{solution})$$

Par convention, cette tension est positive si  $\phi^I > \phi^{II}$  (solution)

#### **b) Tension électrique de pile**

C'est la différence des **potentiels électriques internes** des phases terminales (appelées bornes de la pile).

$$E = \phi^A - \phi^B$$



E est la tension électrique de la pile, que celle-ci soit ou non parcourue par un courant. Lorsque la pile ne débite pas, cette tension sera appelée tension réversible et correspondra à la fem de la pile (voir conventions ci-après).

#### **c) Tension relative d'électrode**

Les tensions absolues d'électrode ne peuvent être mesurées. Par contre, on peut former une pile en mettant l'électrode en contact avec une électrode de référence (ex: électrode normale d' $\text{H}_2$ ).

On mesure alors la **tension relative d'électrode** :  $E = \phi^{\text{Me}} - \phi^{\text{H}_2}$

Rem : l'électrode de référence présente un saut de potentiel constant avec la solution.

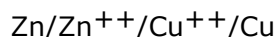
### **Potentiels de jonction liquide (piles avec jonction liquide)**

A l'interface entre deux solutions électrolytiques différentes séparées par une céramique poreuse, un verre fritté ou une membrane, un transfert de masse a tendance à se produire jusqu'à ce que la composition des deux électrolytes soit la même.

Le système est donc "hors équilibre", mais on peut cependant considérer que la composition des solutions reste approximativement constante, sur des intervalles de temps longs.

Les réactions globales peuvent être considérées comme réversibles et on appelle cet interface *jonction liquide*.

L'exemple simple correspond à la pile de Daniell pour laquelle les solutions de sulfate de cuivre et de zinc sont séparées par une paroi poreuse:



La tension de la pile devient :

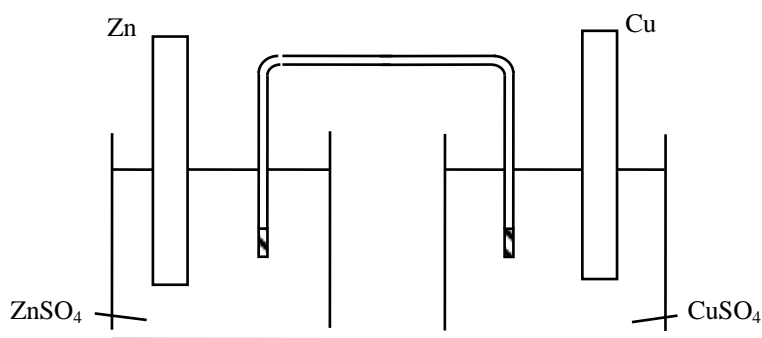
$$E = (\phi^{\text{Cu}} - \phi^{\text{Cu}^{2+}}) - (\phi^{\text{Zn}} - \phi^{\text{Zn}^{2+}}) + (\phi^{\text{Cu}^{2+}} - \phi^{\text{Zn}^{2+}})$$

$(\phi^{\text{Cu}^{2+}} - \phi^{\text{Zn}^{2+}})$  est appelé potentiel de jonction liquide et peut s'élever à quelques dizaines de millivolts.

Remarque : si en première approximation, on ne tient pas compte de la jonction liquide, on indiquera dans la représentation schématique de la pile, la séparation des deux électrolytes par un double trait. Cette situation correspondra en pratique, à l'interposition d'un pont salin (dont on parlera ultérieurement).



Pont salin



## **2. Formule fondamentale de la pile (fem de la pile)**

### **Potentiel électrochimique**

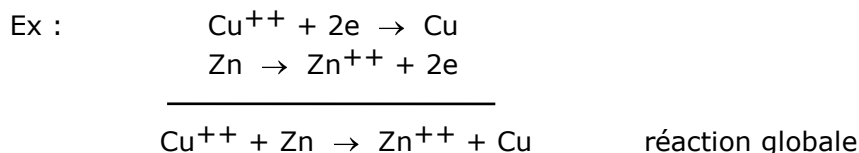
Le travail nécessaire pour ajouter une charge à une phase dans laquelle le potentiel est  $\phi$ , est différent de celui qui est nécessaire lorsque le potentiel de la phase est nul.

Si on amène un ion de charge  $z_i \cdot e$  dans la phase de potentiel  $\phi$ , le travail supplémentaire est  $z_i \cdot e \cdot \phi$ .

L'énergie libre partielle molaire des ions  $i$  dans une phase chargée  $\alpha$  est donnée par le potentiel électrochimique  $\mu_i^\alpha$  relié au potentiel chimique  $\mu_i$  par :

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \phi$$

Dans une pile, on aura toujours une réaction globale et deux réactions partielles:



Pour une réaction globale, on peut écrire que l'affinité  $\tilde{A}$  vaut :

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= - \sum_i \sum_{\alpha} \nu_i^{\alpha} \cdot \tilde{\mu}_i^{\alpha} \\ \tilde{A} &= A - \sum_i \sum_{\alpha} \nu_i^{\alpha} \cdot n_i \cdot F \cdot \phi^{\alpha} = A - n \cdot F \cdot E \\ &= A - n \cdot F \cdot (\phi^B - \phi^A) \end{aligned}$$

A l'équilibre, on a :

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= A - nFE = 0 \\ E_{\text{éq}} &= \frac{A}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF} = - \frac{\Delta G}{nF} \end{aligned}$$

### Relation fondamentale de la pile

Si  $E > 0$ , A est positif ( $\Delta G < 0$ ) et la réaction globale est spontanée.

### Conventions de signe (convention de Stockholm, IUPAC)

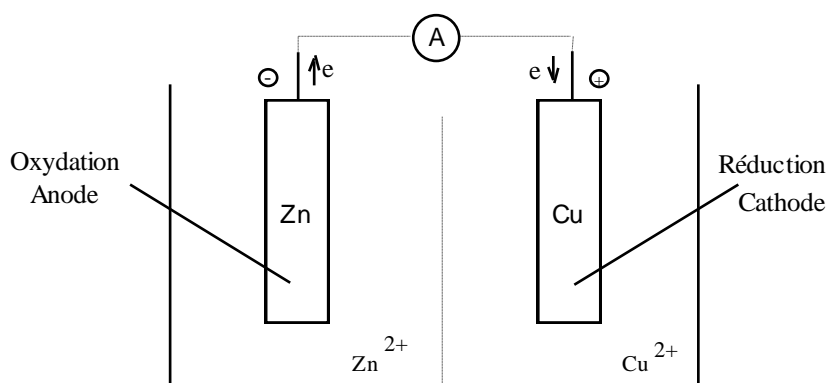
Pour éviter toute confusion, on conviendra de calculer la fem de pile E ( $E = E_{\text{éq}}$ ) selon :

$$E = \phi_{\text{droite}} - \phi_{\text{gauche}}$$

Ex: la pile de Daniell, qui se représente schématiquement par:  $\text{Zn} / \text{Zn}^{++} // \text{Cu}^{++} / \text{Cu}$

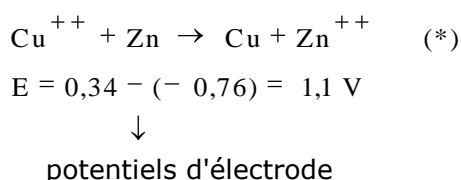
$$\begin{aligned} E &= \phi_{\text{droite}} - \phi_{\text{gauche}} \\ &= \phi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}} - \phi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{++}} \end{aligned}$$

**Dans ces conditions, la réaction globale est spontanée si l'électrode de droite correspond à une réduction et l'électrode de gauche à une oxydation.**



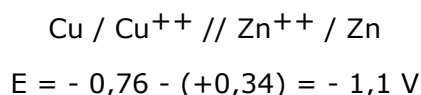
**Pour respecter la convention, on écrira de toute façon toujours la réaction correspondant à l'électrode de droite dans le sens de la réduction et celle correspondant à l'électrode de gauche dans le sens de l'oxydation .**

Pour l'exemple choisi, la réaction globale s'écrira donc:



La fem de pile étant positive, la réaction globale (\*) est une réaction spontanée.

Si on avait représenté le système dans l'autre sens, on aurait eu:



et la réaction globale correspondante:  $\text{Zn}^{++} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{++}$  n'est pas une réaction spontanée, elle ne peut se faire dans une pile.

Remarque : Lors d'une électrolyse, on réalise la réaction non spontanée et  $E < 0$ ; il faudra donc alimenter le système avec une contre tension pour obliger le système à fonctionner.

### Accumulateur au plomb

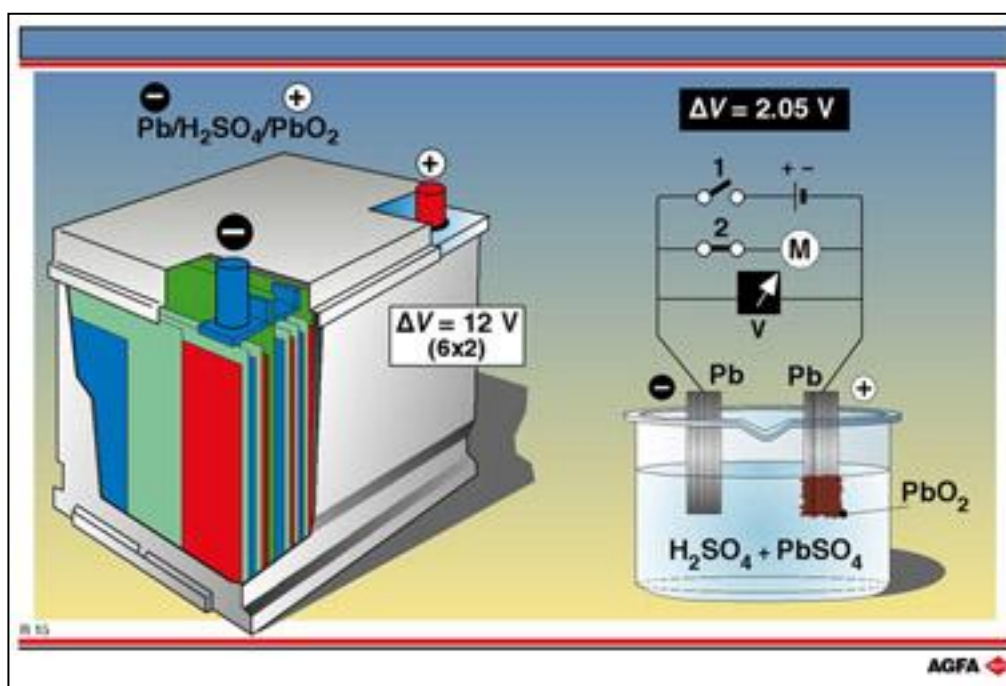
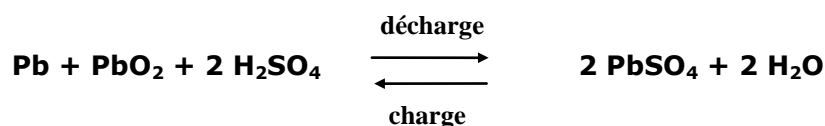


Figure VI.1. : Accumulateur au Plomb.





### Influence de la température sur la force électromotrice de pile

Si on écrit:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -nFE$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

$$\text{et } \Delta S = - \left( \frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right)_p$$

On a :

$$\Delta H = nF \cdot \left[ T \cdot \left( \frac{\delta E}{\delta T} \right)_p - E \right]$$

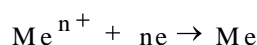
$$\Delta S = nF \cdot \left( \frac{\delta E}{\delta T} \right)_p$$

$\left( \frac{\delta E}{\delta T} \right)_p$  est appelé coefficient de température de la pile

### 3. Application au potentiel d'une électrode (Me/Me<sup>n+</sup>)

Convention de Stockholm ou convention IUPAC

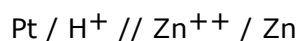
Le terme potentiel d'électrode (ou plus exactement potentiel relatif d'électrode) est réservé exclusivement aux demi-réactions écrites **comme réductions**

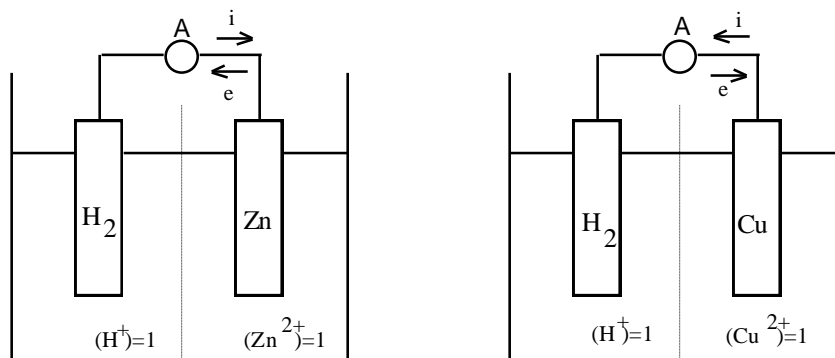


Il n'y a pas d'objection à utiliser le terme potentiel d'oxydation pour désigner un processus d'électrode écrit dans le sens opposé, mais le potentiel d'oxydation ne peut jamais être appelé potentiel d'électrode.

Le signe du potentiel d'électrode est déterminé par le signe pris par l'électrode étudiée lorsqu'elle est couplée à une électrode d'hydrogène dans une cellule galvanique.

L'électrode d'H<sub>2</sub> est placée à gauche dans la pile:





⇒ Zn négatif

⇒ Cu positif

$$E_{pile} = E_{Zn / Zn^{2+}}^{\circ} - E_{H_2 / H^+}^{\circ} = E_{Zn / Zn^{2+}}^{\circ}$$

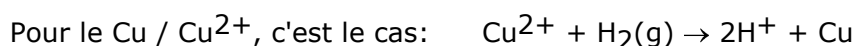
$$E_{pile} = E_{Cu / Cu^{2+}}^{\circ} - E_{H_2 / H^+}^{\circ} = E_{Cu / Cu^{2+}}^{\circ}$$

Ce qui donne par exemple:



Il est important de réaliser que les potentiels d'électrodes sont écrits pour la réaction de réduction. En effet, le Zn et le Cd sont oxydés par les ions  $H^+$  et les réactions spontanées sont des oxydations.

Il est donc évident que le signe du potentiel d'électrode indiquera si la réduction est spontanée lors du couplage avec l'électrode ENH.



→ oxydation ≡ réaction spontanée

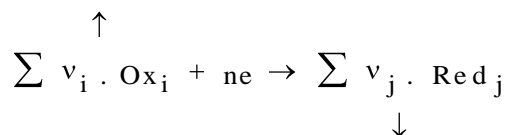
**Le potentiel d'électrode est la fem de la pile Pt/  $H_2$ /  $H^+$ // $Me^{n+}$ /Me et par convention s'il est positif, la réaction globale :  $Me^{n+} + H_2 \rightarrow 2H^+ + Me$ , est spontanée ( $A > 0$ ).**

#### 4. Calcul des potentiels d'électrodes - Relation de Nernst généralisée

##### Relation de Nernst - Potentiel d'équilibre

Si on suppose que les réactions sont réversibles, c'est-à-dire infiniment rapides dans les deux sens, pour une réaction globale de demi-pile devant être écrite dans le sens d'une réduction, on obtient :

*Ensemble des constituants se trouvant du côté de l'oxydant*



*Ensemble des constituants se trouvant du côté du réducteur*

$$E_{eq \text{ Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\prod_i \text{Ox}_i^{v_i}}{\prod_j \text{Red}_j^{|v_j|}}$$

Les coefficients stoechiométriques seront positifs pour les constituants figurant du côté de l'oxydant et négatifs dans le cas contraire.

C'est pourquoi, on écrit généralement pour une température de 25°C, la relation de Nernst simplifiée sous la forme :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$$

Le facteur 0,06 tient compte du facteur 2,3 correspondant à la transformation du logarithme népérien en logarithme décimal.

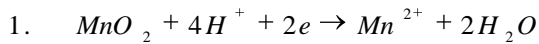
NB :  $E^{\circ}$  peut s'exprimer en fonction des potentiels chimiques standards

$$E^{\circ} = \frac{\sum v_i \cdot \mu_i^{\circ} (\text{calories})}{23060 \cdot n}$$

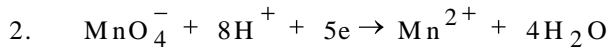
Les potentiels chimiques standards sont généralement donnés en calories ou kcal. Pour obtenir  $E^{\circ}$  en volts, on exprime F en coulombs (96500) et les  $\mu^{\circ}$  en joules.

$$(1\text{J} = \frac{1}{4,18} \text{ cal})$$

Exemples de calculs en utilisant la relation de Nernst :



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

On remarque que pour de telles réactions, le potentiel d'oxydo-réduction dépend notamment du pH.

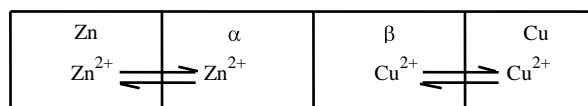
## 5. Potentiel de jonction liquide

Jusqu'à présent, nous avons négligé dans les développements, les potentiels de jonction liquide.

Dans l'exemple de la pile de Daniell, la force électromotrice vaut en réalité :

$$E = (\phi^{\text{Cu}} - \phi^{\text{Cu}^{2+}}) - (\phi^{\text{Zn}} - \phi^{\text{Zn}^{2+}}) + (\phi^{\text{Cu}^{2+}} - \phi^{\text{Zn}^{2+}})$$

La différence  $(\phi^{\text{Cu}^{2+}} - \phi^{\text{Zn}^{2+}})$  peut s'élever à quelques dizaines de millivolts; le problème est de calculer cette valeur.



On classe les jonctions liquides en 3 types:

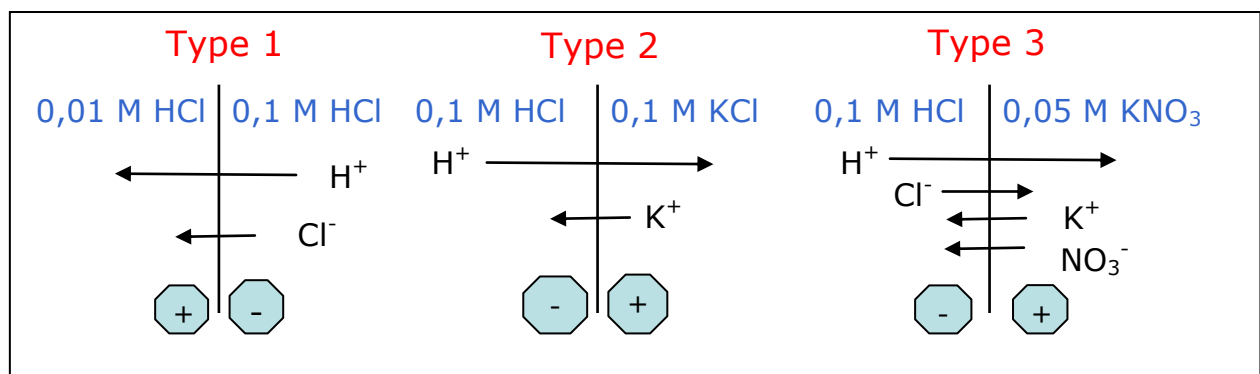


Figure VI.2. : Types de jonction liquide

Les flèches indiquent le sens de déplacement des ions, les longueurs étant proportionnelles aux mobilités; le sens du potentiel de jonction est indiqué par des charges + et -.

La formule générale qui donne l'expression du potentiel de jonction est la formule de Henderson. Sa démonstration est assez complexe, mais pour un électrolyte (1,1), ce potentiel peut s'écrire:

$$E_{\text{jonct.}} = \left( t_+ - t_- \right) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_\alpha}{a_\beta}$$

$t_+$  ,  $t_-$  ≡ nombres de transport du cation et de l'anion impliqués pour les jonctions de type 1 et 2

$a_\alpha = a_\pm$  dans la phase  $\alpha$  la plus concentrée

$a_\beta = a_\pm$  dans la phase  $\beta$  la plus diluée

La différence de potentiel de jonction est d'autant plus faible que les nombres de transport de l'anion et du cation sont proches et que  $a_\alpha$  est voisine de  $a_\beta$ .

L'existence d'un potentiel de jonction entre deux électrolytes complique souvent l'exploitation des résultats expérimentaux, c'est pourquoi on s'efforce de le rendre aussi faible que possible en espérant qu'il reste constant.

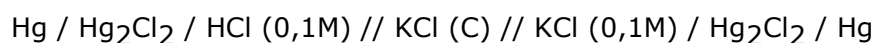
La façon la plus courante d'obtenir un potentiel de jonction faible est d'intercaler dans la jonction simple, par exemple HCl ( $C_1$ ) / NaCl ( $C_2$ ), un autre électrolyte à concentration élevée, dont l'anion et le cation ont une mobilité voisine notamment : KCl, KNO<sub>3</sub>.

KCl	$t_+ = 0,49$	KNO <sub>3</sub>	$t_+ = 0,51$
	$t_- = 0,51$		$t_- = 0,49$

A ce moment, on a le système HCl ( $C_1$ ) // KCl (C) // NaCl ( $C_2$ ). Le fait d'intercaler dans une jonction liquide un électrolyte concentré tel que KCl ou KNO<sub>3</sub> constitue ce que l'on appelle un pont électrolytique ou pont salin.

## Effet d'un pont salin sur le potentiel de jonction

Pour l'exemple repris ci-dessus, les valeurs de potentiel de jonction correspondant à l'interposition d'un pont salin dans le système sont mesurées à l'aide de la pile:



Concentration de KCl C (M)	E (mV)
0,1	27
0,2	20
0,5	13
1	8,4
2,5	3,4
3,5	1,1
4,2	<1

Lorsque la concentration de KCl augmente, le potentiel de jonction  $E_{\text{jonct}}$  diminue fortement parce que le transfert des ions à chaque jonction est assuré de plus en plus par KCl. Les potentiels de jonction à gauche et à droite de KCl voient donc leurs valeurs se rapprocher et comme ils sont de signe contraire, ils tendent à s'annuler.

Dans certains cas, les potentiels de jonction liquide que nous avons ici considérés comme perturbateurs peuvent être très intéressants. Ils constituent la base des électrodes dites "sélectives" pour des applications analytiques précises, nous développerons cet aspect dans le paragraphe suivant. Les organismes vivants comportent également des jonctions liquides plus souvent appelées potentiels de membrane, qui jouent un rôle fondamental.

## 6. Électrodes à ions métalliques

### a) Électrode de première espèce

Un métal plongé dans une solution de ses ions constitue une électrode de première espèce.

Exemple : cuivre dans une solution de sulfate de cuivre  
argent dans une solution de nitrate d'argent

Dans ce cas, le potentiel est donné par la relation de Nernst simplifiée:

$$E_{\text{Me} / \text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me} / \text{Me}^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Me}]}{[\text{Me}^{n+}]}$$

car  $[\text{Me}] = 1$

Remarque : on remplace souvent l'activité par la concentration.

## Effet d'un complexant sur le potentiel d'une électrode de première espèce

Exemple : électrode d'argent dans une solution complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

On a :

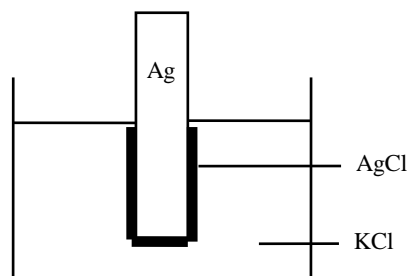
$$\begin{aligned} \text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- &\rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- \\ K_d &= \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 10^{-21} \\ E_{eq \text{ Ag} / \text{Ag}^+} &= E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] \\ &= E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{K_d \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} \right] \\ &= E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_d + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} \\ \Rightarrow E_{\text{Ag} / \text{Ag}(\text{CN})_2^-}^\circ &= E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_d \end{aligned}$$

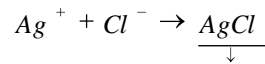
La complexation entraîne un déplacement du potentiel de l'électrode de première espèce vers des valeurs plus négatives. Cet effet est souvent utilisé dans les applications pratiques, notamment dans l'électrodépôt des métaux .

### **b) Electrode de seconde espèce**

Un métal plongeant dans une solution électrolytique contenant des ions qui forment un composé insoluble avec les ions du métal étudié, constitue une électrode de seconde espèce.

Exemple : une électrode d'argent plongée dans une solution de KCl forme une électrode de seconde espèce que l'on représente par  $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}$





$$E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]$$

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

et  $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-}]$

$$E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \right]$$

Si on pose  $E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^{\circ'} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_s$

$$E_{\text{Ag} / \text{AgCl}} = E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^{\circ'} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

Une électrode de seconde espèce est donc une électrode indicatrice d'anions, c'est l'activité des anions dans la solution qui fixe son potentiel.  
Ce sont des électrodes utilisées comme électrodes de référence.

### c) Principales électrodes de références utilisées en pratique

**Electrode au calomel : Pt/Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl**

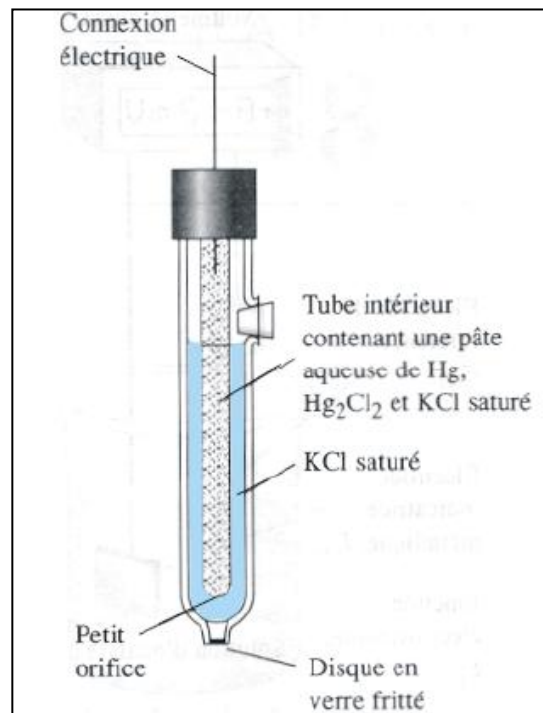


Figure VI.3. : Electrode au calomel saturé

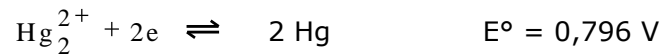


Le calomel est le chlorure mercureux, très insoluble:



$$K_S = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = 6,42 \cdot 10^{-18}$$

Pour obtenir le potentiel de l'électrode au calomel, on part de l'électrode:



pour laquelle :  $E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2^{2+}} = 0,796 + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Hg}_2^{2+}}$

Du produit de solubilité, on tire  $a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{K_S}{a_{\text{Cl}^-}^2}$

et donc  $E_{\text{rév}} = 0,796 + 0,03 \log K_S - 0,06 \log a_{\text{Cl}^-}$

Dans KCl saturé (4,65 M), le coefficient d'activité des ions  $\text{Cl}^-$  vaut  $f_{\pm} \approx 0,6$

On dénomme habituellement l'électrode au calomel pour laquelle la solution de KCl est saturée, "**électrode au calomel saturé**" et son potentiel vaut, à 25°C :

$$\begin{aligned} E_{\text{cal saturé}} &= 0,268 - 0,06 \log (4,65 \times 0,6) \\ &= 0,242 \text{ V/ENH} \end{aligned}$$

#### **d) Autres électrodes de référence**

**Electrode au sulfate mercureux:**

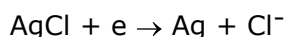


$$K_S (\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 7,99 \cdot 10^{-7}$$

**Electrode à l'oxyde mercurique:**



### Electrode au chlorure d'argent:



$$E^\circ = 0,222 \text{ V/ENH}$$

$$K_S(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

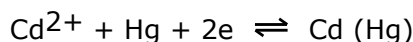
### e) Potentiel de quelques électrodes de référence utilisées en pratique

	Electrolyte	E'° (V / ENH)
Au calomel Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /KCl	KCl saturé	0,242
	KCl 1 M	0,280
	KCl 0,1 M	0,333
Au sulfate mercurieux Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> saturé	0,658
A l'oxyde mercurique Hg/HgO(sat) /NaOH	NaOH 0,1M	0,926
Au chlorure d'argent Ag/AgCl/KCl (C)	KCl saturé	0,195
	KCl 1 M	0,2343
Au sulfate de Cu Cu/Cu <sup>++</sup>	CuSO <sub>4</sub> saturé	0,316

E'° en V/ENH à 25°C

### f) Electrodes à amalgame

Si on considère la réaction de formation d'amalgame



On peut écrire :

$$E_{\text{Cd} / \text{CdHg}} = E^\circ_{\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}(\text{solution})}}{a_{\text{Cd}(\text{amalgame})}}$$

Remarque : on doit tenir compte de l'activité du cadmium dans l'amalgame parce que cette activité est inférieure à l'unité.

Il est intéressant de comparer  $E_{\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}}$  et  $E_{\text{Cd} / \text{CdHg}}$  et d'en tirer une conclusion qui sera utilisée dans la pratique.

Quelques amalgames tels que NaHg, KHg ont une grande importance dans la préparation de la soude caustique et de la potasse caustique. Conclusion?

## 7. Electrodes redox

Une électrode de platine (métal noble inattaquable) plongée dans une solution électrolytique contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple rédox est indicatrice du potentiel d'oxydo-réduction du système.

Exemple: Pt plongeant dans une solution contenant  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$

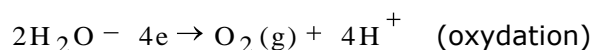
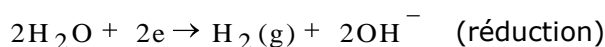
$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$$
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

N.B. Plus  $E_{Ox/Red}$  est positif, plus le système est oxydant.

Plus  $E_{Ox/Red}$  est négatif, plus le système est réducteur.

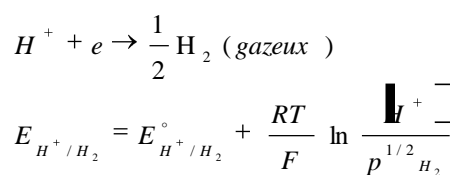
Comme nous l'avons indiqué dans les chapitres précédents, on peut être limité dans les possibilités d'oxydation et de réduction par le domaine d'électroactivité du solvant.

Dans l'eau, la limitation est donnée par les réactions:



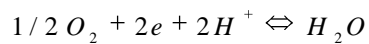
## 8. Electrodes à gaz

### a) Electrode à $H_2$



$$E_{H^{+}/H_2} = 0 - 0,06 \text{ pH} - 0,03 \ln p_{H_2} \quad (\text{à } 25^{\circ}C)$$

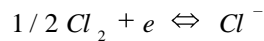
### **b) Electrode à O<sub>2</sub> (même montage)**



$$E = 1,23 + \frac{RT}{2F} \ln \left( p_{O_2}^{1/2} \cdot [H^+]^2 \right)$$

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log p_{O_2}$$

### **c) Electrode à Cl<sub>2</sub>**



$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(f_{Cl_2})^{1/2}}{a_{Cl^-}}$$

$f_{Cl_2}$  est la fugacité du chlore au-dessus de la solution et, en première approximation, on peut l'assimiler à la pression partielle  $p_{Cl_2}$ .

## **9. Electrodes sélectives**

### **a) Potentiel de membrane sélective : cas d'une membrane spécifique et d'une membrane sélective**

En intercalant entre deux demi-cellules électrochimiques une membrane douée de perméabilité sélective aux espèces ioniques, on obtient une force électromotrice qui comprend, outre les deux potentiels d'électrode, une différence de potentiel apparaissant entre les deux faces de la membrane et désignée par **potentiel de membrane E<sub>M</sub>**.

La sélectivité de perméabilité provient, en premier lieu, de l'exclusion de certains ions de l'intérieur de la membrane. Ceux-ci ne peuvent pas y pénétrer et n'ont donc pas la possibilité de la traverser. La discrimination peut être fondée :

- **sur la charge des ions** : dans le cas des membranes de résines échangeuses d'ions, les anions sont pratiquement exclus des résines échangeuses de cations, et inversement ;
- **sur la taille des ions** : lorsque la membrane est constituée par un réseau plus ou moins rigide (réseau macromoléculaire des résines ou des verres, réseau cristallin des membranes solides) ;
- **sur la réactivité chimique des ions** vis-à-vis d'un réactif présent au sein de la membrane (réactif chélatant dans les membranes constituées par un liquide organique).

Secondairement, la perméabilité sélective provient également des différences de mobilité des ions au sein de la membrane.

Toutes les membranes sélectives présentent les propriétés suivantes :

- **Solubilité minimale** : une des propriétés nécessaires d'un milieu sélectif aux ions est d'avoir une solubilité proche de zéro dans la solution électrolytique. Beaucoup de membranes sont formées de larges molécules et d'aggrégats tels que les verres

silicatées ou les résines polymériques. Les composés ioniques inorganiques de faible solubilité tels que les halogénures d'argent peuvent aussi être convertis en membranes.

- **Conductivité électrique** : une membrane doit monter une certaine conductivité électrique bien que petite. Généralement, cette conduction est due à la migration d'ions simplement chargés dans la membrane.
- **Réactivité sélective avec l'électrolyte** : la membrane ou certaines espèces sélectives doivent être capables de créer des liaisons sélectives avec l'électrolyte. Il existe trois types de liaison : échange d'ions, cristallisation et complexation. Les deux premiers sont plus courants.

La différence essentielle entre une jonction membranaire et une jonction liquide simple est que la première fait intervenir deux interfaces de contact entre la membrane et chacun des électrolytes de la cellule. Le potentiel de membrane  $E_M$  comprend donc deux différences de potentiel interfaciales (entre deux phases distinctes), auxquelles s'ajoute, éventuellement, une variation de potentiel à l'intérieur de la membrane due au champ électrique de diffusion qui s'établit si des gradients de concentration ionique apparaissent entre les deux faces de la membrane (phénomène de DONNAN).

$$E_M = E_D + E_j$$

**b) Chaîne galvanique comprenant des électrodes à membranes sélectives indicatrices d'ions.**

Les potentiels de membrane sont exploités dans la détermination sélective, voire spécifique, de l'activité des ions en solution. A cet effet, on réalise des électrodes à membranes sélectives qui sont des demi-cellules galvaniques. Elles sont constituées d'un tube dont une membrane obture l'extrémité inférieure. A l'intérieur est placée une électrode de référence interne et un électrolyte comprenant les constituants convenables pour que s'établisse le potentiel d'équilibre de l'électrode de référence, ainsi que l'ion, à une activité déterminée, auquel la membrane est sensible.

**Chaîne galvanique :**

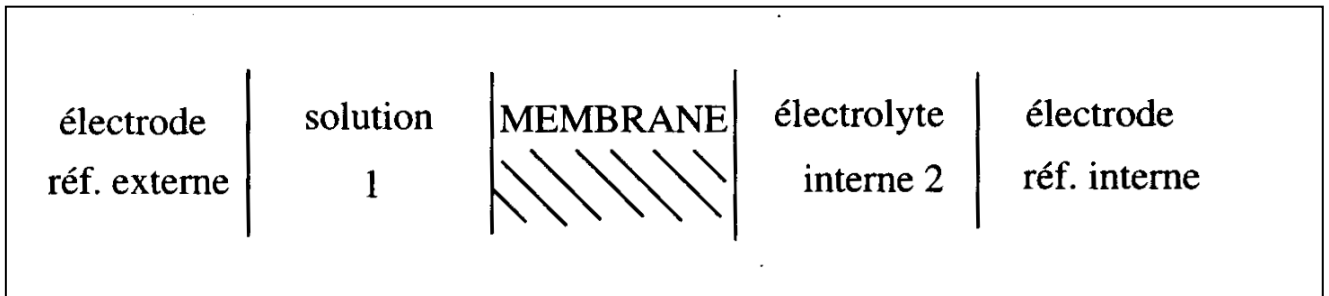


Figure VI.4. : chaîne galvanique d'une membrane sélective

### Exemple – Electrode de verre indicatrice de pH :

La figure VI.5. illustre une cellule typique pour la mesure du pH. La cellule est constituée d'une électrode de verre indicatrice et d'une électrode de référence Ag/AgCl ou au calomel saturé en immersion dans la solution dont on désire mesurer le pH. L'électrode indicatrice possède une fine membrane en verre sensible au pH et scellée au tube en verre ou en plastic. Le tube contient un petit volume d'acide chlorhydrique dilué saturé en chlorure d'argent (la solution interne de la plupart des électrodes est un tampon contenant des ions chlorures). Un fil d'argent plongeant dans la solution constitue une électrode de référence Ag/AgCl qui est connectée à une des bornes de l'appareil de mesure du potentiel. L'électrode de référence est connectée à l'autre borne.

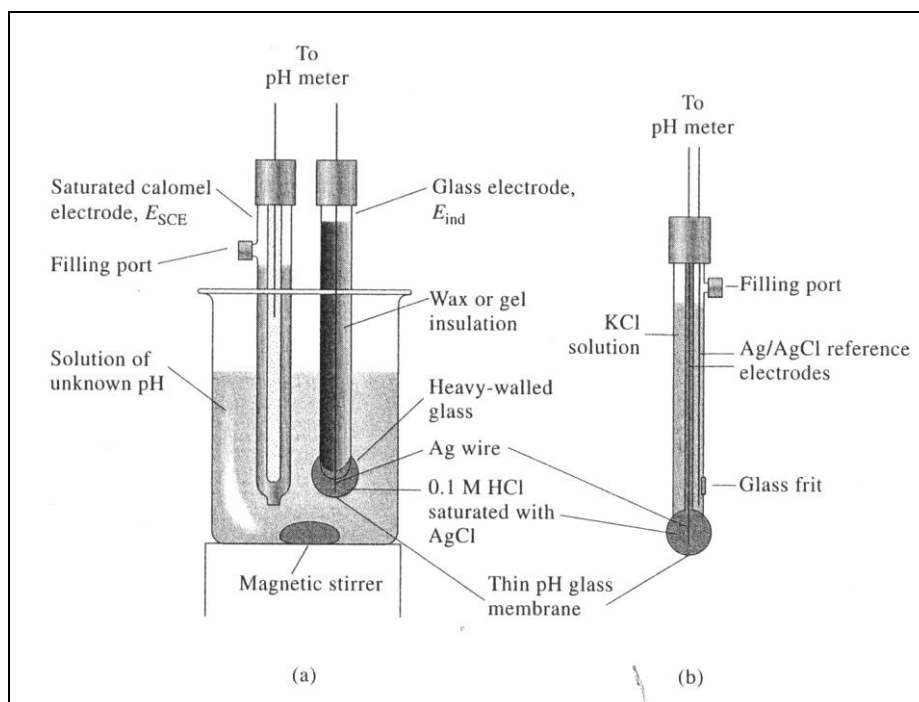


Figure VI.5. : Systèmes d'électrodes pour la mesure du pH.

Le figure VI.6. est une représentation schématique de la cellule de la figure VI.5. Cette cellule contient deux électrodes de référence : (1) l'électrode de référence externe Ag/AgCl (ref 1) et (2) l'électrode de référence interne Ag/AgCl (ref 2). Bien que l'électrode de référence interne soit une partie de l'électrode de verre, elle ne constitue pas l'élément sensible au pH. En effet, c'est la fine membrane en verre à l'extrémité de l'électrode qui répond au pH.

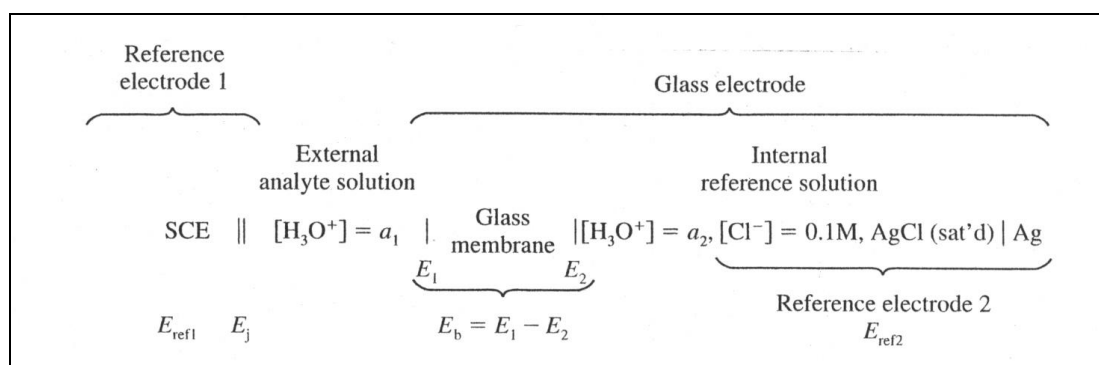


Figure VI.6 : représentation schématique d'une cellule de mesure de pH.

La figure VI.5b. montre la configuration habituellement utilisée pour mesurer le pH avec une électrode de verre. Dans cet arrangement, l'électrode de verre et la référence interne Ag/AgCl sont placées au centre de la sonde cylindrique. L'électrode de référence externe entoure l'électrode de référence externe qui est souvent de type Ag/AgCl. La présence de la référence externe pour l'électrode combinée (figure VI.5b) n'est pas aussi visible que dans l'arrangement de la figure VI.5a. Cette sonde combinée est plus pratique à utiliser et beaucoup moins encombrante. La membrane de verre sensible au pH est fixée à l'extrémité de la sonde. Ces sondes sont construites sous de nombreuses formes et tailles (5 cm à 5 mm) pour répondre à une large gamme d'applications industrielles et de laboratoire.

#### Composition et structure des membranes en verre.

De nombreuses recherches sont consacrées à l'effet de la composition du verre sur la sensibilité des membranes aux protons et autres cations, et un nombre important de formulations sont aujourd'hui utilisées pour la production d'électrodes.

On utilise pour de nombreuses applications le verre Corning 015 constitué d'approximativement 22% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6% de  $\text{CaO}$  et 72% de  $\text{SiO}_2$ . Cette membrane est spécifique aux ions  $\text{H}^+$  jusqu'à un pH de 9. Pour des valeurs plus élevées de pH, le verre devient sensible aux ions sodium et à d'autres cations monovalents. D'autres formulations sont maintenant utilisées dans lesquelles les ions sodium et calcium sont remplacés à différents degrés par des ions baryum ou lithium. Ces membranes ont une sélectivité supérieure à pH élevé.

La membrane de verre a une épaisseur de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

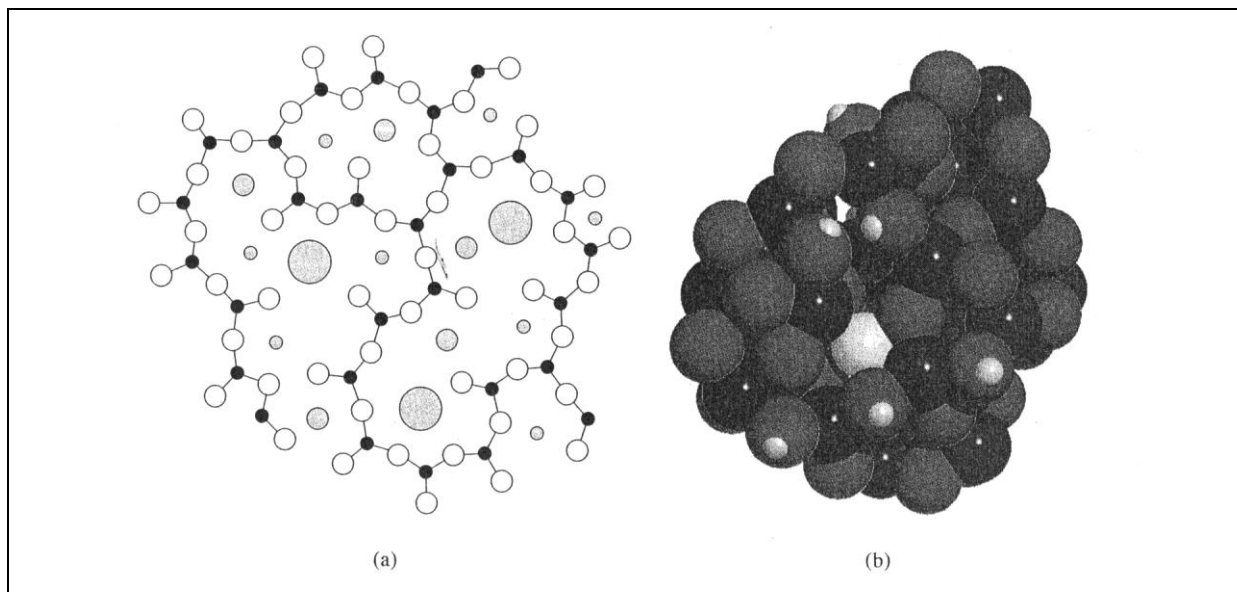


Figure VI.7 : structure de la membrane de verre en silicate.

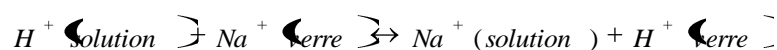
La figure VI.7. représente une vue bidimensionnelle de la structure de la membrane de verre en silicate. Chaque atome de silicium est lié à trois atomes d'oxygène dans le plan de la feuille. Chaque atome de silicium étant également lié à un autre atome d'oxygène au-dessous ou en dessous du plan. Le verre est donc constitué d'un réseau tridimensionnel infini de groupes  $\text{SiO}_4^-$  dans lequel chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est partagé entre deux atomes de silicium. Dans les interstices de cette structure, des cations sont présents et compensent la charge négative des silicates. Les cations monovalents tels que le sodium et le lithium sont mobiles dans ce réseau et sont responsables de la conduction électrique dans la membrane.

#### Hygroscopicité des membranes en verre.

La surface de la membrane de verre doit être hydratée avant de fonctionner comme électrode de pH. La quantité d'eau contenue est d'approximativement  $50 \text{ mg par cm}^3$  de verre. Quand la membrane est mise en contact avec une solution aqueuse, une couche superficielle de sensiblement  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur subit une hydratation par pénétration des molécules d'eau avec formation d'un gel. Les verres non hygroscopiques sont insensibles au pH. Les verres hygroscopiques perdent leur sensibilité au pH après déshydratation dans un dessiccateur. Cet effet est cependant réversible et la réponse de l'électrode de verre peut être restaurée par trempage dans de l'eau.

L'hydratation de la membrane de verre sensible au pH induit une réaction d'échange d'ions entre les cations chargés dans le réseau du verre et les protons de la solution. Ce procédé concerne uniquement les cations monovalents. Les cations di ou trivalents sont trop fortement maintenus dans la structure du silicate pour être échangés avec des ions en solution.

En général, la réaction d'échange d'ion peut s'écrire :

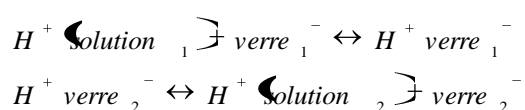




La constante d'équilibre est tellement importante que la surface hydratée de la membrane de verre est principalement constituée de groupes d'acide silicique ( $H^+$ Verre). Il y a une exception à cette situation dans les milieux fort alcalins où la concentration en ions  $H^+$  est faible et la concentration en ions  $Na^+$  élevée ; dans ce cas un nombre important de sites sont occupés par des ions sodium.

### Conduction électrique à travers la membrane en verre.

Pour servir d'indicateur pour les cations, la membrane en verre doit conduire l'électricité. La conduction dans la couche de gel hydraté est due au mouvement des ions  $H^+$ . Les ions sodium sont les porteurs de charge à l'intérieur de la membrane non hydratée. La conduction à travers les interfaces solution-gel correspond aux réactions suivantes :



L'indice 1 correspond à l'interface entre le verre et la solution électrolytique et l'indice 2 à l'interface entre la solution interne et le verre. Les positions de ces deux équilibres sont déterminées par l'activité des ions  $H^+$  dans les solutions des deux côtés de la membrane. La surface pour laquelle la dissociation est la plus importante devient négative par rapport à l'autre surface présentant une plus faible dissociation. Un potentiel  $E_b$  se développe à travers la membrane. L'amplitude de ce potentiel dépend du rapport des activités en ions  $H^+$  dans les deux solutions. C'est cette différence de potentiel qui sert de paramètre analytique dans les mesures de pH par potentiométrie utilisant une électrode à membrane.

### Potentiels de membrane.

Quatre potentiels (figure VI.6.) apparaissent lors de la mesure du pH par une électrode de verre. Deux de ceux-ci,  $E_{réf1}$  et  $E_{réf2}$  sont les potentiels des électrodes de référence. Le troisième potentiel est le potentiel de jonction  $E_j$  à travers le pont salin qui sépare l'électrode au calomel ou  $Ag/AgCl$  de la solution électrolytique. On retrouve ces potentiels de jonction dans toutes les cellules utilisées pour la mesure potentiométrique de la concentration d'ions. Une sélection adéquate de la jonction pour l'électrode de référence est nécessaire pour maintenir  $E_j$  bas et stable. Un pont salin mal choisi peut conduire à une résistance élevée au flux ionique induisant des instabilités de mesure. Les producteurs fournissent différentes jonctions liquides dépendant de l'application. Le quatrième potentiel, le plus important est le potentiel aux bornes  $E_b$  qui varie avec le pH de la solution électrolytique. Les deux électrodes de référence permettent les contacts électriques avec les solutions.

Le potentiel de l'électrode de verre a deux composantes : le potentiel fixe de l'électrode de référence  $Ag/AgCl$  :  $E_{réf2}$  et le potentiel aux bornes dépendant du pH :  $E_b$ .

### Potentiel aux bornes.

Comme montré à la figure VI.6., le potentiel aux bornes comporte deux potentiels :  $E_1$  et  $E_2$ , chacun d'eux étant associé avec l'une des deux surfaces de verre. Le potentiel aux bornes est simplement la différence entre ces deux potentiels :

$$E_b = E_1 - E_2$$

Les potentiels  $E_1$  et  $E_2$  sont donnés par la loi de Nernst et sont reliés aux activités en ions  $H^+$ .

$$E_1 = j_1 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_1'}{a_1}$$
$$E_2 = j_2 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_2'}{a_2}$$

Où  $j_1, j_2$  sont des constantes et  $a_1, a_2$  sont les activités des ions  $H^+$  dans les solutions respectivement placées des côtés externe et interne des membranes. Les termes  $a_1'$  et  $a_2'$  sont les activités des ions  $H^+$  sur les surfaces interne et externe du verre constituant la membrane.

Si les deux surfaces des membranes comportent le même nombre de sites chargés négativement (ce qui est généralement le cas), les constantes  $j_1$  et  $j_2$  sont les mêmes et on a également  $a_1' = a_2'$ . Nous obtenons :

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

Le potentiel  $E_b$  dépend seulement des activités en ions hydrogène des solutions présentes de chaque côté de la membrane. Pour l'électrode de pH en verre, l'activité des ions  $H^+$  de la solution interne  $a_2$  est maintenue constante et l'équation se simplifie en :

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 = L' - 0.0592 \text{ pH}$$
$$L' = -0.0592 \log a_2$$

Le potentiel aux bornes est alors une mesure de l'activité en ions  $H^+$  de la solution externe ( $a_1$ ).

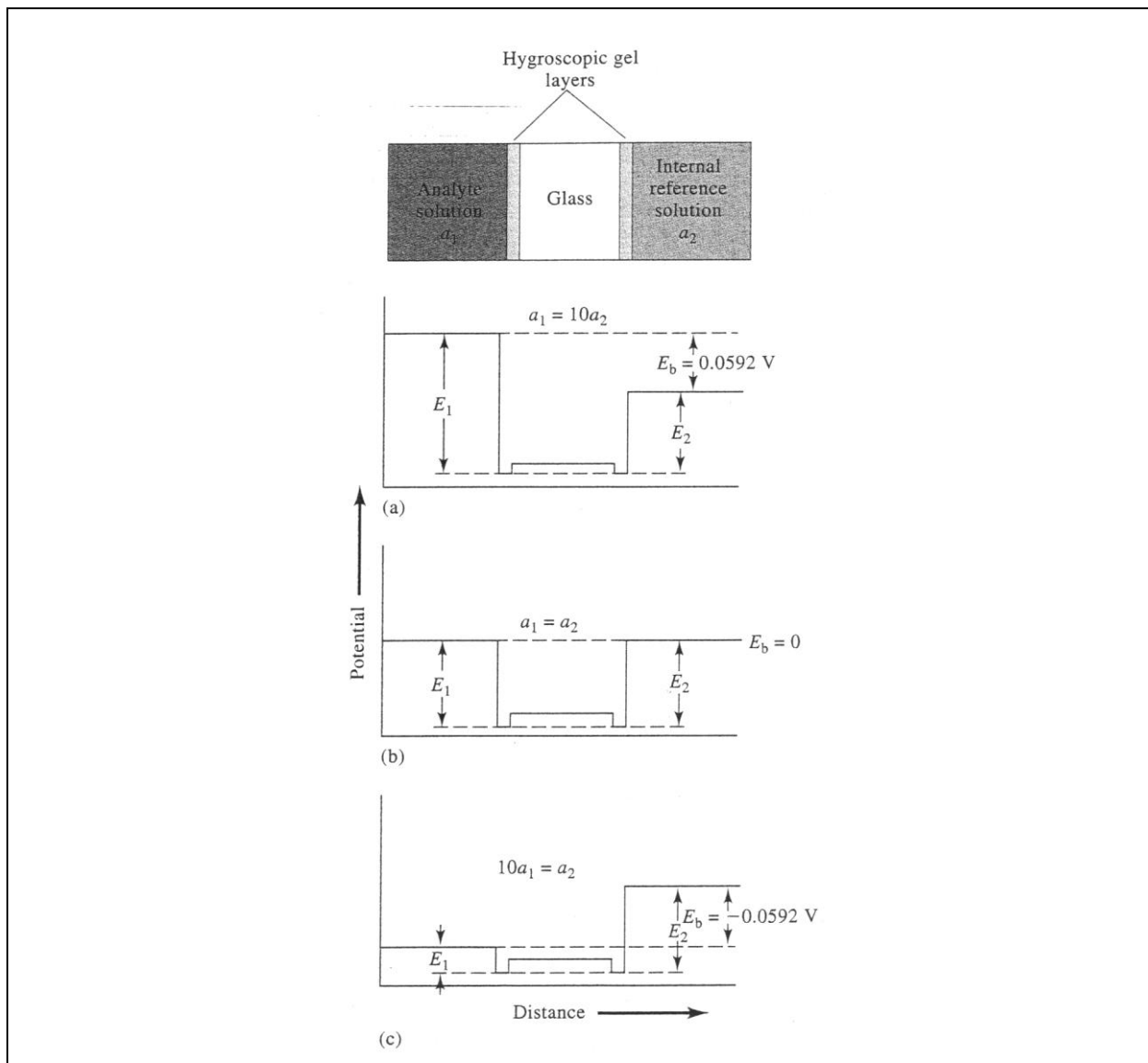


Figure VI.8. : Différents profils de potentiels à travers la membrane de verre.

Des exemples de profils de potentiels à travers la membrane sont repris à la figure VI.8.

### Potentiel asymétrique.

Lorsque des solutions identiques sont placées de part et d'autre de la membrane de verre, le potentiel aux bornes devrait en principe être égal à zéro. En fait, on rencontre souvent une petite asymétrie qui change graduellement avec le temps.

Les raisons de cette asymétrie sont obscures et sont probablement dues aux différences de contraintes lors de la fabrication sur les deux surfaces de la membrane, à l'abrasion mécanique sur la surface externe lors de l'usage et au décapage chimique de cette surface. Pour éliminer cette cause d'erreur, toutes les électrodes à membrane doivent être calibrées en utilisant des solutions électrolytiques standardisées. Ces calibrations doivent être réalisées quotidiennement et plus souvent lors d'une utilisation intensive.

## Potentiel de l'électrode de verre.

Comme signalé précédemment, le potentiel indicateur de l'électrode de verre  $E_{ind}$  a trois composantes : (1) le potentiel aux bornes ( $E_b$ ), (2) le potentiel de l'électrode de référence interne Ag/AgCl ( $E_{réf2}$ ) et le petit potentiel asymétrique  $E_{asy}$ .

$$E_{ind} = E_b + E_{réf2} + E_{asy}$$

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log a_1 + E_{réf2} + E_{asy}$$

$$E_{ind} = L + 0.0592 \log a_1 = L - 0.0592 \text{ pH}$$

$$L = L' + E_{réf2} + E_{asy}$$

## Erreur d'alcalinité

Les électrodes de verre répondent à la concentration en ions  $H^+$  et en ions métalliques alcalins en milieu basique. L'amplitude de cette erreur alcaline pour quatre membranes de verre différentes est montrée dans la figure VI.9.

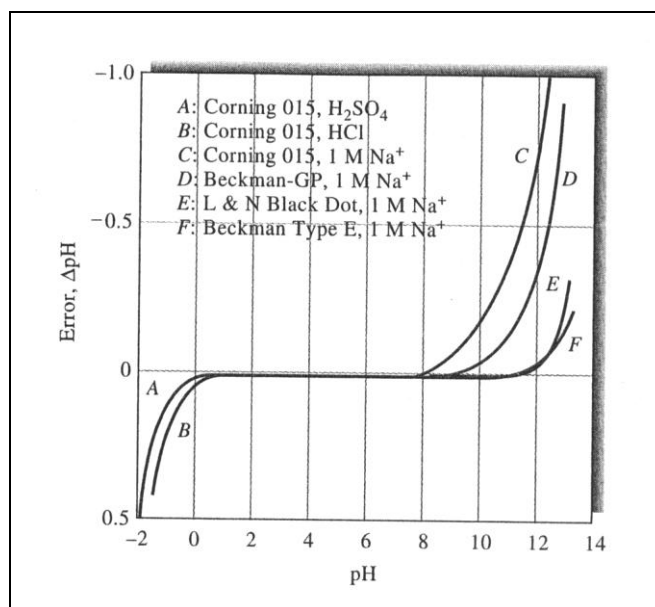
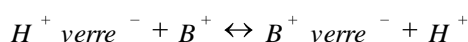


Figure VI.9. : Erreurs alcaline et acide de différentes électrodes en verre.

Ces courbes sont obtenues pour une concentration constante en ions sodium [1M] et différents pH. L'erreur alcaline est négative et suggère que l'électrode est sensible aux protons et aux ions sodium.

Tous les cations monovalents induisent une erreur alcaline dont l'amplitude dépend du cation et de la composition de la membrane. L'erreur alcaline peut s'expliquer en considérant qu'il y a un échange d'équilibre entre les protons sur la surface du verre et les cations en solution. Cet équilibre peut se représenter de la manière suivante :



Où  $B^+$  représente n'importe quel ion monovalent.

### Coefficients de sélectivité.

L'effet des ions métalliques alcalins sur le potentiel à travers la membrane peut être considéré en insérant un terme additionnel dans l'équation du potentiel aux bornes :

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 + k_{H,B} b_1$$

Où  $k_{H,B}$  est le coefficient de sélectivité pour l'électrode et  $b_1$  est l'activité de l'ion métallique alcalin. Cette équation s'applique non seulement aux électrodes en verre indicatrice du pH mais également à tous les autres types d'électrode à membrane. La gamme des coefficients d'activité s'étend de 0 (pas d'interférence) à des valeurs supérieures à l'unité. Un coefficient de sélectivité de l'ordre de l'unité signifie que l'électrode répond de la même manière à l'ion analysé qu'à l'ion interférant. Si une électrode pour ion A répond 20 fois plus fort à l'ion B que A, alors  $k_{A,B}$  a une valeur de 20. Si la réponse de l'électrode à l'ion C est 0.001 fois celle de l'ion A,  $k_{A,C}$  vaut 0.001.

Le produit  $k_{H,B}b_1$  pour une électrode de pH est habituellement faible par rapport à  $a_1$  tant que le pH est inférieur à 9. Pour des hautes valeurs de pH et des concentrations élevées en ions monovalents le second terme de l'équation doit être considéré.

### Erreur acide.

Comme montré à la figure VI.9., l'électrode classique de verre montre une erreur acide opposée en signe à l'erreur alcaline pour des solutions de pH inférieur à 0.5 ; les valeurs de pH mesurées sont trop élevées dans cette gamme. L'amplitude de cette erreur dépend de nombreux facteurs et n'est généralement pas reproductible. Une des sources d'erreur est l'effet de saturation qui intervient quand tous les sites de la surface de verre sont occupés par des ions  $H^+$ .

De récentes formulations de verre étendent la gamme d'utilisation des électrodes de verre vers les hauts et bas pH, mais on observe toujours un comportement non linéaire dans les gammes extrêmes de pH.

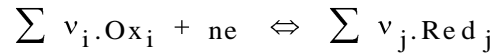
### **Electrode de verre pour autres cations :**

Des électrodes de verre spécifiques pour la mesure de la concentration en ions monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Li^+$  et  $Ag^+$ ) ont été développées.

## C. SURTENSION ET AFFINITE ELECTROCHIMIQUE

### LOI DU SENS D'EVOLUTION D'UNE REACTION ELECTROCHIMIQUE

Pour une réaction écrite dans le sens de la réduction:



$n$  est positif si la réaction se produit dans le sens de la réduction et négatif si la réaction se produit dans le sens de l'oxydation; les coefficients stœchiométriques étant positifs du côté de l'oxydant et négatifs du côté du réducteur comme nous l'avons indiqué précédemment.

Si cette réaction donne lieu à un potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  quand l'électrode est traversée par une densité de courant  $i$  ( $i^+$  positif pour une oxydation et  $i^-$  négatif pour une réduction), elle prend une tension  $E_i \neq E_{eq}$  et on appelle  $\eta = E_i - E_{eq} \equiv$  **surtension électrochimique**.

La réaction électrochimique se déroulera dans le sens pour lequel l'affinité électrochimique  $\tilde{A}$  est **positive**.

On peut écrire:  $\tilde{A} = -\tilde{\Delta}G = -\Delta G - nFE_i$

$$\tilde{A} = A - nFE_i$$

Si on remplace  $E_i$  par :  $E_{eq} + \eta$

On a :  $\tilde{A} = -\Delta G - nFE_{eq} - nF\eta$

qui se réduit à :  $\tilde{A} = -nF\eta$  (puisque  $E_{eq} = -\frac{\Delta G}{nF}$ )

Si la réaction s'effectue dans le sens de la réduction (sens pour lequel  $n$  est positif), la surtension  $\eta$  sera négative. Inversement, pour une oxydation ( $n$  négatif), la surtension  $\eta$  sera positive.

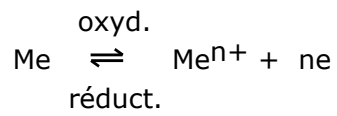
Si on tient compte de la convention de signe faite sur  $i$ , on voit que le produit  $(\eta \cdot i)$  doit toujours être positif:

$$\eta \cdot i \geq 0$$

Une réaction électrochimique ne peut se dérouler que dans le sens d'une oxydation si sa surtension est positive et d'une réduction si sa surtension est négative.

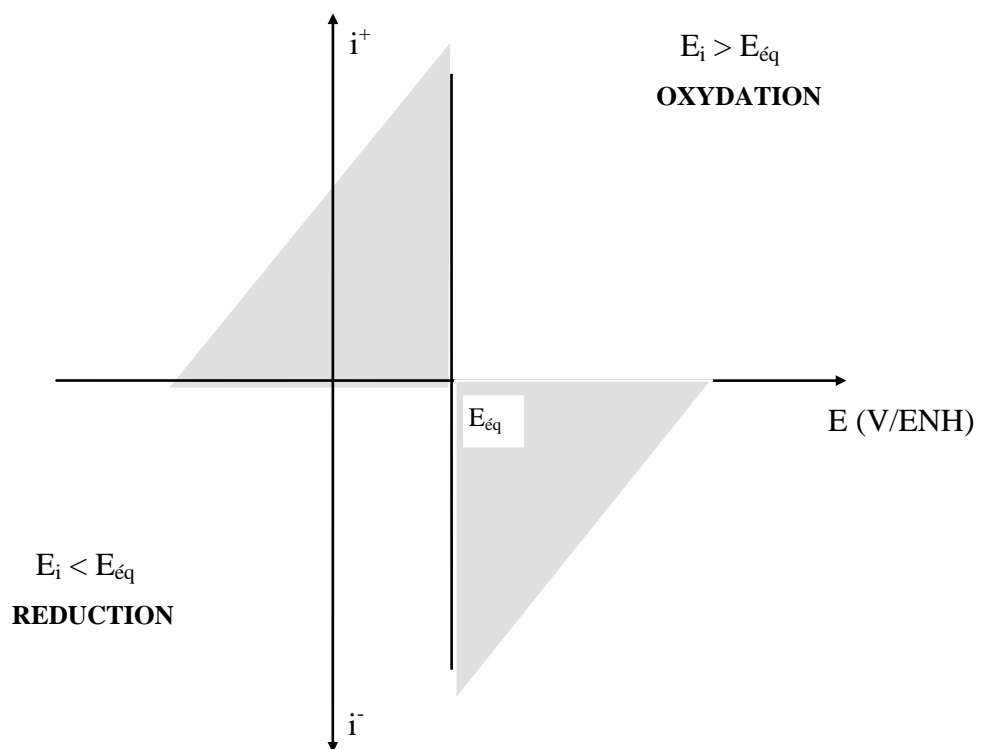
C'est le **second principe de la thermodynamique électrochimique** ou loi du sens des réactions électrochimiques.

Le sens d'une réaction électrochimique



dépend donc des valeurs relatives de  $E_i$  et  $E_{eq}$  :

si	$E_i > E_{eq}$	$i > 0$	<b>Oxydation</b>
	$E_i < E_{eq}$	$i < 0$	<b>Réduction</b>



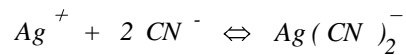
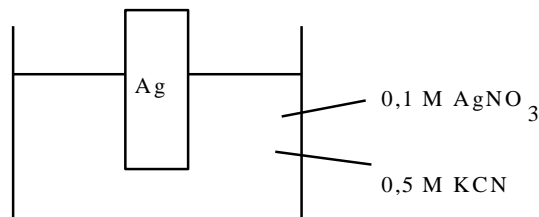
**EXERCICES SUR LES POTENTIELS D'ELECTRODES ET PILES**

**1. Electrode avec complexation**

**Exercice résolu**

$$E_{Me / Me^{n+}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me^{n+}]}{[Me]}$$

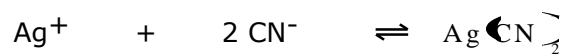
Soit une électrode d'argent plongeant dans une solution 0,1 M en AgNO<sub>3</sub> et 0,5 M en KCN. Quel est le potentiel de l'électrode ?



$$\text{et } K_c = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^{21}$$

$$\left[ Ag^+ \right]_{\text{éq}} = \frac{[Ag(CN)_2^-]_{\text{éq}}}{K_c [CN^-]_{\text{éq}}^2}$$

Solution:



	Ag <sup>+</sup>	CN <sup>-</sup>	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
initial.	0,1	0,5	0
Équilibre	0,1 - x	0,5 - 2x	x

$$K_c = 10^{21} = \frac{x}{|0,1 - x| |0,5 - 2x|^2}$$

$$|0,1 - x| |0,5 - 2x|^2 = 10^{-21} \cdot x$$

En première approximation, on peut négliger 10<sup>-21</sup>. x et on a les deux solutions :



$$x = 0,1 \text{ et } x = 0,25$$

↳ impossible

d'où:  $x \approx 0,1$  et  $[\text{Ag}^+]$  très faible

On calcule:  $[\text{Ag}^+] = \frac{0,1}{10^{21} \cdot 0,3} = 1,1 \cdot 10^{-21}$

d'où:  $E_{\text{éq}} = 0,8 + 0,06 \log (1,1 \cdot 10^{-21}) \approx 0,8 - 1,2575 = -0,4575 \text{ V / ENH}$

On remarque que le potentiel du système est nettement déplacé vers les valeurs négatives.

Constantes de complexation de quelques ions métalliques:

$$\frac{[\text{Ag} \cdot \text{CN}]_2^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 1 \cdot 10^{21}$$

$$\frac{[\text{Cu} \cdot \text{CN}]_4^-}{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^4} = 5 \cdot 10^{28} \quad ; \quad \frac{[\text{Cu} \cdot \text{CN}]_3^-}{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^3} = 0,2 \cdot 10^{18}$$

$$\frac{[\text{Cu} \cdot \text{NH}_3]_4^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 4,6 \cdot 10^{14}$$

$$\frac{[\text{Cd} \cdot \text{CN}]_4^-}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 1,4 \cdot 10^{17}$$

$$\frac{[\text{Ni} \cdot \text{CN}]_4^-}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 10^{31}$$

$$\frac{[\text{Zn} \cdot \text{CN}]_4^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 10^{17}$$

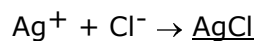
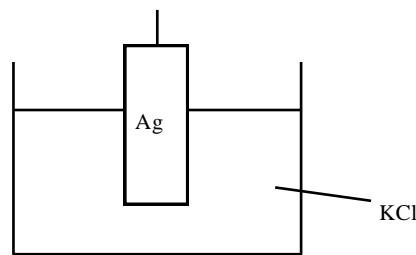
## Exercices supplémentaires

1. Calculer le potentiel d'une électrode d'argent plongée dans une solution d'AgNO<sub>3</sub> 0,1 M et de KCN 1 M. On suppose que le complexe  $Ag(CN)_2^-$  se forme et que  $K_{\text{compl}} = 1.10^{21}$ , de plus  $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,8$  V/ENH. En première approximation, on ne tiendra pas compte du coefficient d'activité. (Rép :  $E_{Ag/Ag(CN)_2^-} = -0,51$  V/ENH)
2. Calculer le potentiel d'une électrode de nickel plongée dans une solution contenant Ni<sup>2+</sup> (0,1 M) et NH<sub>3</sub> (aq) 2 M, sachant que la constante de complexation de  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  est égale à  $5,6.10^8$ .  
On donne  $E^\circ_{Ni/Ni^{2+}} = -0,23$  V/ENH (Rép :  $E_{Ni/compl} = -0,55$  V/ENH).
3. Calculer le potentiel d'une lame de cuivre plongée dans une solution 1 M en Cu<sup>2+</sup>. On donne  $E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = +0,34$  V/ENH. Si on ajoute suffisamment de KCN (7M), le complexe  $Cu(CN)_3^{2-}$  se forme; Cu<sup>2+</sup> passe à l'état d'oxydation I (Cu<sup>+</sup>). Calculer le potentiel de l'électrode de cuivre dans cette solution si on donne  $E_{Cu/Cu^+} = 0,55$  V/ENH et  $K_{\text{compl}} = 0,2.10^{18}$  (Rép :  $E_{Cu/compl} = -0,453$  V/ENH).

## 2. Electrode de seconde espèce.

### Exercices résolus

1. Soit une électrode d'argent plongée dans une solution de KCl d'activité a. Calculer le potentiel de l'électrode Ag/AgCl/KCl.



↓

$$K_S = [Ag^+][Cl^-] = 1,6.10^{-10}$$

$$E_{Ag/AgCl} = E^\circ_{Ag/Ag^+} + 0,06 \log [Ag^+]$$

$$\text{et } \left| Ag^+ \right| = \frac{K_S}{\left| Cl^- \right|}$$

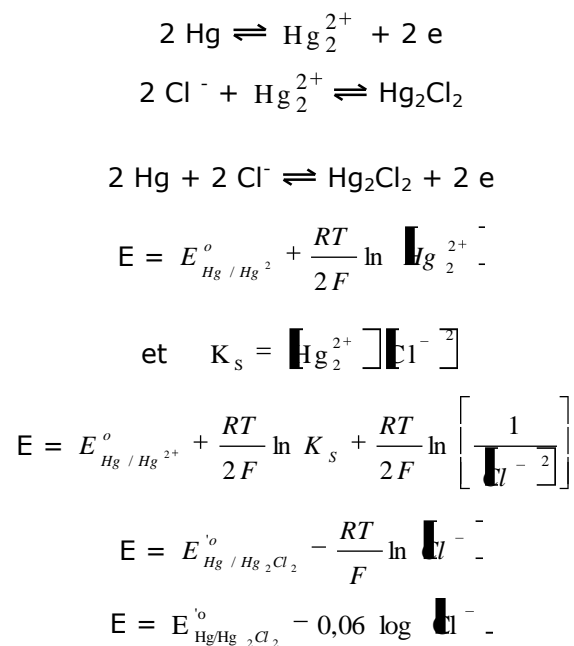
$$E_{Ag/AgCl} = 0,8 + 0,06 \log \frac{K_S}{\left| Cl^- \right|}$$

$$\begin{aligned}
&= 0,8 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \\
&= 0,8 + 0,06 \log 1,6 \cdot 10^{-10} - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \\
&= 0,8 - 0,5779 - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \\
&= 0,2212 - 0,06 \log [\text{Cl}^-]
\end{aligned}$$

Si on utilise KCl saturé (347 g/l) et si on sait que  $f_{\text{KCl}}^{\pm} \approx 0,6$

$$\begin{aligned}
\text{On a : } E_{\text{Ag/AgCl}} &= 0,2212 - 0,06 \log [4,65 \times 0,6] \\
&= 0,1945 \text{ V/ENH}
\end{aligned}$$

2. L'électrode de référence utilisée couramment au laboratoire est une électrode au calomel saturé, elle est constituée d'un fil de platine plongeant dans un mélange mercure - calomel en contact avec une solution de KCl saturée:



Il s'agit d'une électrode de seconde espèce dont le potentiel est donné par la relation :

$$E = E_{\text{Hg}}^{\circ} - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

Dans notre cas, la solution est saturée en KCl, et :

$$E = + 0,2415 \text{ V/ENH}$$

### 3. Piles

1. Soit le système Ag / Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02M) // pont salin // Cd SO<sub>4</sub>(0,016M) / Cd à 25°C :

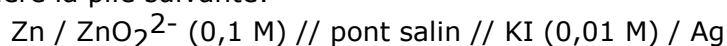
$$E_{Ag / Ag^+}^{\circ} = +0,8 \text{ V} / ENH$$

$$E_{Cd / Cd^{2+}}^{\circ} = -0,4 \text{ V} / ENH$$

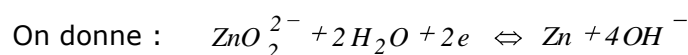
- a) écrire les réactions aux électrodes.  
b) calculer E et E° pour la pile à 25 °C (Rép : E = -1,17 V).  
c) calculer la constante d'équilibre à 25 °C pour la réaction :



2. On considère la pile suivante:



Le pH de la solution de zincate est de 14. On néglige les coefficients d'activité et les potentiels de jonction liquide.



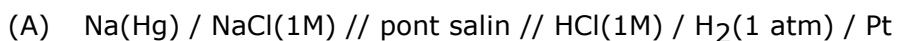
$$E_{Zn / \text{ZnO}_2^{2-}}^{\circ} = -1,215 \text{ V} / ENH$$

$$E_{Ag / Ag^+}^{\circ} = +0,80 \text{ V} / ENH$$

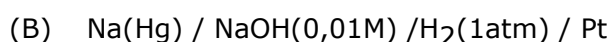
$$K_{S_{Agf}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

- a) Ecrire la réaction globale de la pile.  
b) Donner l'expression du potentiel de chaque électrode et calculer la fem de la pile. (Rép : E = -0,03 - (-1,245) = 1,215 V/ENH)  
c) Quelle conclusion peut-on tirer ?

3. On donne pour la pile ci-dessous E<sub>25°C</sub> = 1,2 V



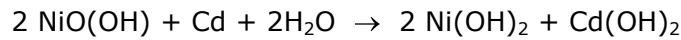
Où Na(Hg) représente un amalgame de composition spécifique donnée. Une seconde pile (B) est alors fabriquée en utilisant l'amalgame de même composition:



- a) Ecrire les réactions des piles A et B  
b) Calculer la valeur de E pour la pile B (Rép : E = +0,6 V/ENH)

c) Pour la pile A,  $\frac{dE}{dt} = 0,002 \text{ V / } ^\circ\text{C}$ , calculer  $\Delta H$  pour la réaction de la pile (on néglige les effets de coefficients d'activité)

4. Calculer la fem de l'accumulateur Ni-Cd à 25°C dont la réaction globale est :

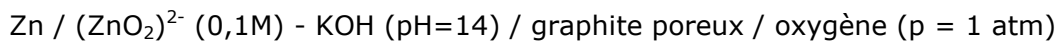


$$E_{\text{NiO(OH) / Ni(OH)}_2}^0 = +0,49 \text{ V / ENH}$$

$$E_{\text{Cd / Cd(OH)}_2}^0 = -0,81 \text{ V / ENH}$$

L'électrolyte est une solution de KOH de pH=12 ; on considère les activités unitaires. Calculer la chaleur de réaction ? (Rép : E = 1,3 V)

5. On considère la pile zinc-air schématisée ci-dessous :



- Ecrire les réactions aux électrodes
  - Calculer les potentiels de chaque électrode et la fem de la pile
  - Ecrire la réaction globale de la pile et tirer la conclusion (Rép : E = 1,636 V ; la réaction est spontanée)
6. La fem de la pile  $\text{Pt, H}_2 / \text{H}^+ // \text{KCl} (\text{sat}) / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$  vaut 0,4783 V à 25 °C . Calculer le pH de la solution tampon si, à 25°C, le potentiel de l'électrode au calomel saturé est 0,242 V. (Rép : pH = 3,994).
7. La fem de la pile  $\text{Ag} / \text{AgNO}_3 (0,01\text{N}) // \text{AgNO}_3 (0,001\text{N}) / \text{Ag}$  est de 0,0579 V à 25°C. Etant donné que la solution 0,001 N de nitrate d'argent est complètement dissociée, calculer le degré de dissociation et la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  dans la solution 0,01N. (Rép :  $\alpha = 0,958$  ;  $(\text{Ag}^+) = 0,00958 \text{ iong/l}$ ).
8. La fem de la pile  $\text{Hg/Hg}_2\text{Br}_2/\text{KBr}(0,1\text{N})//\text{KCl}(0,1\text{N})/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  en fonction de la température est donnée par la relation  $E = 0,1318 - 0,000188 t$  ( $t = 9,5$  à  $40$  °C). Calculer le produit de solubilité du chlorure mercureux à 25°C si le potentiel de réduction de l'électrode au calomel (KCl (0,1N)) est de 0,3335V à 25°C et si le coefficient d'activité moyen de KBr (0,1N) est de 0,772 à 25°C (Rép :  $K_s = 5,52 \cdot 10^{-23}$ ).