

Oxydoréduction

Avant propos

Nous allons commencer par définir les concepts d'oxydation et de réduction en faisant un bref survol historique de l'apparition de ces notions.

I Réduction

Le verbe réduire sous-entend d'ôter quelque chose, et dans le champ scientifique faire baisser une grandeur physique comme un volume, une masse, ou toute autre grandeur.

Le terme employé en chimie fait référence à la réduction du minerai opérée dès l'âge de fer. Nous allons voir en quoi il y a réduction au sens propre du terme.

Rappelons en le principe, encore utilisé de nos jours dans certains peuples africains comme les Dogons au Mali, qui pratiquent la réduction du minerai de fer.

Le minerai de fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxydes de fer FeO par exemple. Le réduire, c'est le débarrasser de l'oxygène présent. Pour cela les hommes ont du noter il y a bien longtemps que ce type de minerai, en présence de charbon de bois (bois incomplètement calciné comme celui utilisé dans les barbecues) se transformait en une sorte d'éponge plus légère, mélange de fer et de gangue (impuretés). Il devenait ainsi réduit.

Des fours en argile ont ensuite été construits, fondés sur ce principe :

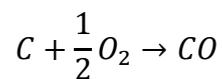


Reconstitution d'un four de réduction du minerai de fer

Le minerai concassé est déposé en lits alternés avec un lit de charbon de bois. Un feu est entretenu à la base du four et à demi étouffé pour oxyder le carbone du charbon de bois en monoxyde de carbone. Ce dernier capte alors l'oxygène lié au fer, se transformant en dioxyde de carbone qui s'évacue dans la cheminée du four. Le minerai est ainsi réduit.

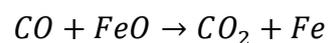
Les réactions essentielles qui conduisent au fer métallique sont les suivantes :

Oxydation du carbone du charbon de bois en monoxyde de carbone :



Il s'agit d'une incorporation d'un atome d'oxygène au carbone

Réduction de l'oxyde de fer II par le monoxyde de carbone :



Il s'agit d'une élimination d'un atome d'oxygène dans la molécule d'oxyde de fer

Des scories (voir photo ci-dessous), qui sont un mélange de divers minéraux, se forment et sont éliminées latéralement ou à la base du four.



La loupe de fer obtenue (encore appelée éponge, voir photo ci dessous) n'est pas du fer métallique pur. Il reste encore des impuretés (à hauteur de 5 %, qui vont être éliminées dans un travail de raffinage constitué d'un chauffage dans du charbon de bois associé à un martelage, qui a également pour effet de rendre le matériau homogène.



Loupe de fer de bas fourneau

Ci-dessous une photo de loupe de fer mais d'origine météoritique.



"photo L. Carion" <http://www.carionmineraux.com/>

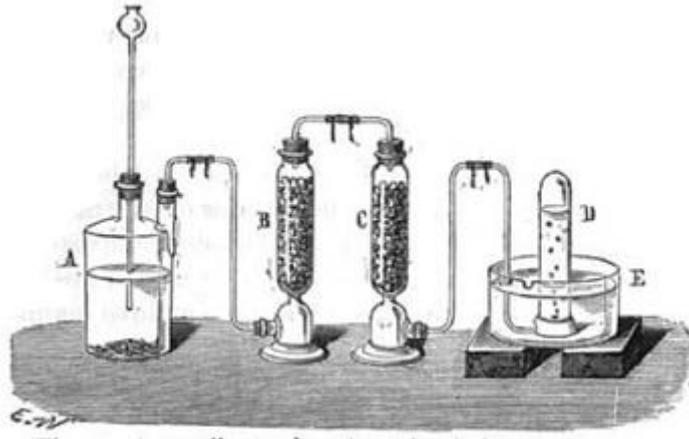
Une fois la loupe de fer débarrassée de ses impuretés, elle devient malléable à froid. Il faut alors la retravailler à chaud et inclure du carbone en surface pour lui donner une certaine rigidité, ce qui conduit à la structure de l'acier. Mais le matériau obtenu est cassant. Pour remédier à cet inconvénient, dans la fabrication d'épées par exemple, il faut encore le plonger dans de l'eau froide (la trempe), sitôt les éléments de carbone inclus en surface.

II Oxydation

Le terme oxydation vient de l'action des acides sur les métaux (oxus = aigu, acide, en grec). Si l'oxygène a été nommé par Lavoisier ainsi, c'est parce que ce dernier pensait à tort qu'il était un constituant des acides.

Expérience de l'acide sulfurique versé sur des copeaux de métal :

Voyons l'expérience faite au dix neuvième siècle pour produire de l'hydrogène à partir de copeaux de fer ou de zinc sur lesquels on verse de l'acide sulfurique.



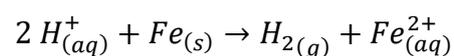
Appareil utilisé en 1861 pour la production d'hydrogène (wikipédia)

Dans un récipient A fermé, on place les copeaux de métal et on verse de l'acide sulfurique dessus via une pipette. Un dégagement de gaz se produit dans le récipient, qui remonte dans un tube en verre pour être purifié dans les ampoules B et C. Le gaz s'accumule en chassant l'eau dans le haut d'un tube à essai retourné (en B) sur un récipient rempli d'eau (E).

Ce gaz est inflammable, et une légère détonation se produit (« plop »), en approchant une flamme du tube une fois retourné. De l'eau apparaît alors sur les parois du tube.

Ce gaz générant de l'eau a donc été naturellement appelé **hydrogène** (littéralement qui génère de l'eau)

Si la quantité d'acide est importante, il y a dissolution du métal et la réaction qui se produit sur les copeaux de fer par exemple, est la suivante :



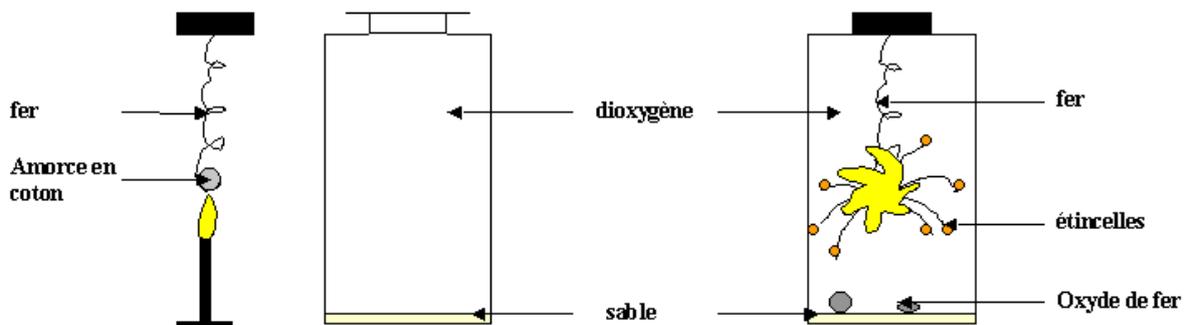
On obtient alors une solution de sulfate de fer de formule : $Fe_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$

Si la quantité d'acide versée est faible, il va y avoir, par la présence de dioxygène, formation de rouille ($Fe_2 O_3$), comme en atteste le fait de verser un peu d'acide fort sur un objet métallique en fer, comme une barre exemple, nous reviendrons un peu plus loin sur le mécanisme réactionnel complet.

Expérience de combustion du fer dans du gaz oxygène :

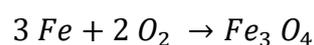
L'oxygène, découvert en 1772 par un Suédois du nom de Sheele, puis étudié et nommé par Lavoisier a alors les mêmes propriétés oxydantes. Il était initialement appelé air vital, car le respirer donnait une sensation euphorisante. Voici un extrait d'un manuscrit de Lavoisier :

« Si, à l'extrémité d'un fil de fer très-fin, tourné en spirale, on attache un petit morceau d'amadou, qu'on l'allume et qu'on introduise le tout dans une bouteille remplie d'air vital, l'amadou brûle ou plutôt détone avec une grande rapidité ; bientôt le fer lui-même s'allume et brûle avec un éclat éblouissant et en répandant des étincelles semblables à celles des gerbes d'artifice. Ce fer, ainsi brûlé, tombe en globules au fond du vase ; il y est dans un état cassant, facile à réduire en poudre, encore attirable à l'aimant et conservant une couleur noire métallique ; mis en poudre, il forme de l'éthiops martial »



L'expérience est facilement reproductible, une amorce en coton suffisant à chauffer l'extrémité du fil de fer, pour que , une fois introduit dans un récipient fermé rempli de dioxygène, le fil de fer s'enflamme et génère des oxydes de fer aux propriétés magnétiques, sur un lit de sable déposé au fond de la bouteille.

La réaction, qui est une combustion du fer dans le dioxygène, est la suivante

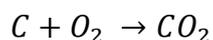


On la qualifie d'oxydation, car l'oxygène transforme le fer en oxyde de fer comme un acide transforme une surface métallique en fer en rouille, qui est un oxyde de fer de formule chimique cependant différente ($Fe_2 O_3$)

Mais le réactif dans un acide est l'ion H^+ c'est-à-dire un proton, alors que dans la combustion du fer, c'est le dioxygène O_2 .

Expérience de combustion d'un fusain de carbone dans du gaz oxygène :

L'expérience est reproduite aujourd'hui dans de nombreux laboratoires scolaires. Elle consiste à chauffer un fusain de carbone au rouge, puis à l'introduire dans un récipient rempli d'air vital (le dioxygène actuel). Une flamme vive apparaît, le fusain se consommant peu à peu par sa base. L'introduction d'eau de chaux dans le récipient après combustion prouve la présence de dioxyde de carbone. La réaction est la suivante :



Dans les deux expériences de combustion cités, un élément oxydé est un élément ayant incorporé par liaison covalente un ou plusieurs éléments d'oxygènes.

Qu'y a-t-il alors de commun entre l'action des acides et celle de l'oxygène ?

Dans les deux cas, l'élément oxydé se voit privé d'électrons par l'élément l'oxydant. Cela conduit à la définition moderne.

III Définition moderne de l'Oxydation et de la réduction

Un élément ou un composé A oxyde un élément ou un composé B s'il le prive d'un ou plusieurs électrons.

Cela suppose entendre par privé de, soit le fait d'avoir effectivement perdu des électrons et se trouver à l'état ionisé comme $Fe_{(aq)}^{2+}$ dans la solution de sulfate de fer précédente, ou bien Fe^{3+} dans la structure à liaisons ioniques de la rouille ($2 Fe^{3+} + 3 O^{2-}$), soit avoir perdu la proximité des électrons autour de son noyau comme dans CO , qui est une liaison polarisée, c'est-à-dire dans laquelle deux électrons du carbone se trouvent plus fréquemment « localisés » près de l'atome d'oxygène que près de l'atome de carbone.

Inversement :

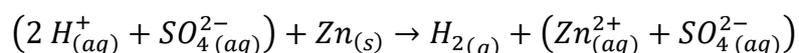
Un élément ou un composé A réduit un élément ou un composé B s'il lui donne un ou plusieurs électrons effectivement ou par une polarisation de liaison.

On en déduit immédiatement que les deux concepts vont ensemble :

Si A oxyde B alors B réduit A et vice versa

La réaction est alors une réaction d'**oxydo-réduction**.

L'exemple type est celui de l'action d'un acide fort sur un métal : Acide + Métal donne sel de métal comme dans les exemples ci-dessous :



La première parenthèse fait apparaître les ions composant une solution d'acide sulfurique. La seconde parenthèse fait apparaître les ions constituant la solution de sulfate de zinc

obtenue. A noter que l'ion sulfate $SO_4^{2-}(aq)$ n'intervient pas dans le bilan de la réaction. On peut donc l'éliminer.

C'est ainsi que l'on peut fabriquer des solutions de sel métallique comme de divers sulfates de métaux, sulfate de cuivre, sulfate de zinc, etc... (le premier sert à traiter la vigne contre le mildiou), ou bien de divers nitrates, nitrates de potassium (servant à faire des explosifs), nitrates d'argent (servant d'antiseptique), etc..

Pour obtenir ces diverses solutions, il faut partir d'acides minéraux :

- Pour les sulfates, d'acide sulfurique : $(2 H_{(aq)}^+ + SO_4^{2-}(aq))$
- Pour les nitrates, d'acide nitrique : $(H_{(aq)}^+ + NO_3^-(aq))$
- Pour les carbonates, d'acide carbonique : $(2 H_{(aq)}^+ + CO_3^{2-}(aq))$

Par chauffage de ces solutions, on peut également obtenir des poudres plus ou moins déshydratées, comme le sulfate de cuivre anhydre, permettant la détection de la présence d'eau, car il passe de blanc à bleu à son contact. Mais de nombreux sels de métaux se trouvent dans les minéraux à l'état naturel, c'est le cas du chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) qui est le sel de table.

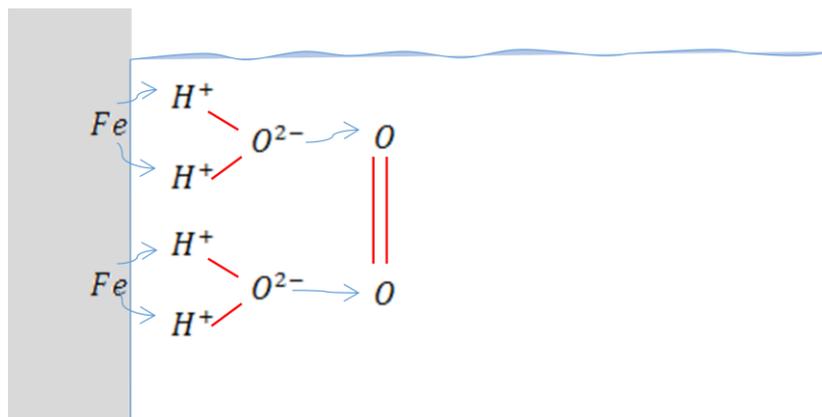
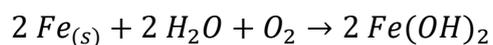
IV La rouille



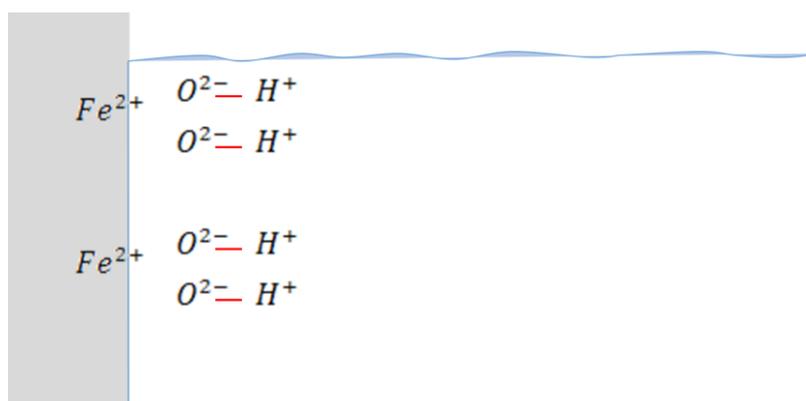
La rouille est un phénomène plus complexe qu'il n'y paraît. Un morceau de métal mis dans un air sec ne rouille pas, de même que dans de l'eau exempte de dioxygène. Si un morceau de fer baignant dans une flaque rouille rapidement, c'est qu'il y a du dioxygène dissous dans la flaque. D'ailleurs comment feraient les poissons pour respirer s'il n'y avait pas d'oxygène dissous dans les rivières, les mers et les océans.

Abordons alors le mécanisme réactionnel :

Etape 1 : formation d'hydroxyde de fer II

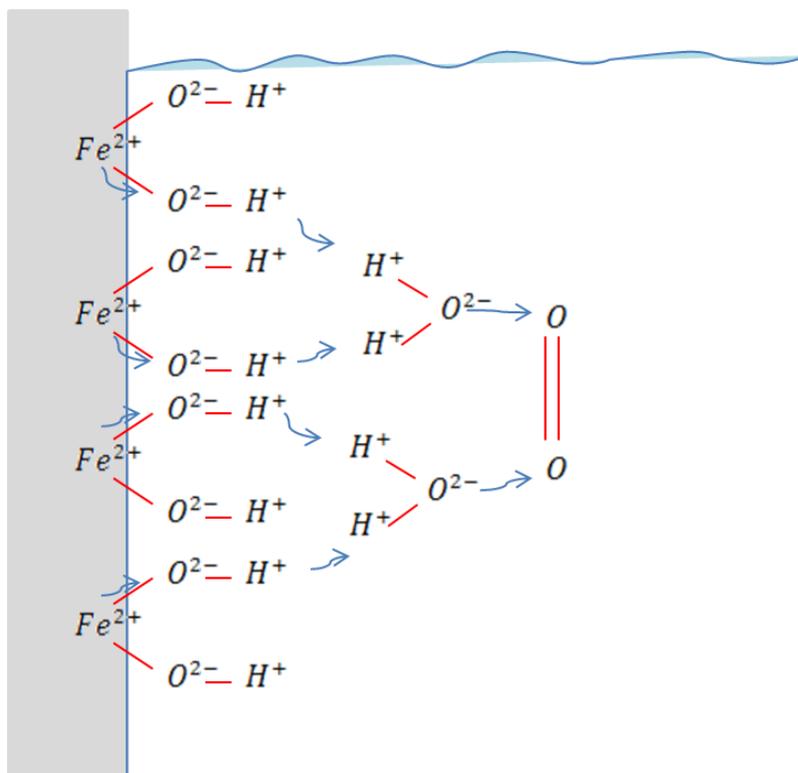
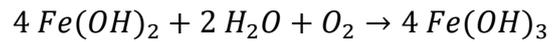


L'action combinée du fer, pouvant céder facilement des électrons à un bout, et de l'oxygène avide d'en capter à l'autre bout dans le dioxygène (rappelons que l'atome d'oxygène est le second élément le plus électronégatif de la classification), conduit à la formation d'ions fers et d'ions hydroxyde puis d'hydroxydes de fer. Il s'agit d'une première oxydation des atomes de fer, qui les prive de deux électrons au profit des deux atomes du dioxygène qui se trouvent réduits.

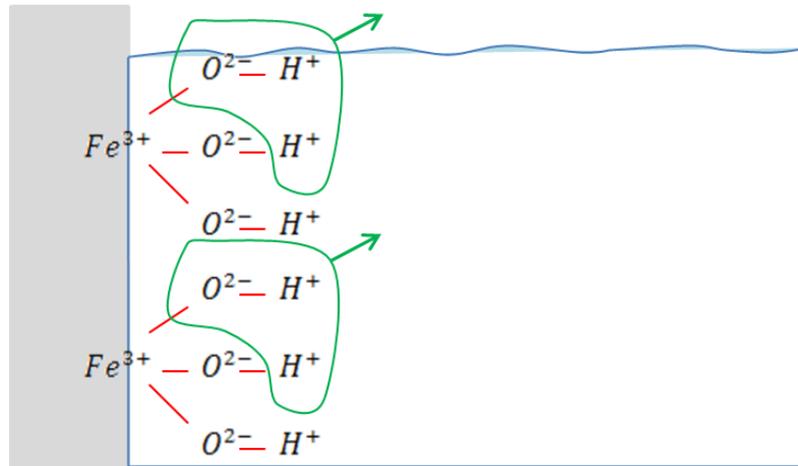


Etape 2 : formation d'hydroxyde de fer III

Quatre atomes de fer impliqués dans des liaisons hydroxydes peuvent être à nouveau oxydés en étant privés chacun d'un électron au profit des atomes du dioxygène. La réaction est la suivante :

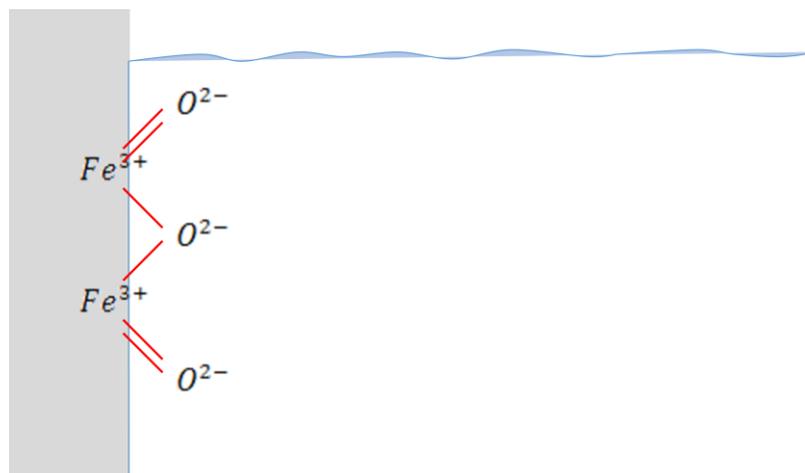
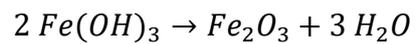


L'étape finale est (en vert sont entourés les éléments qui vont s'éliminer dans l'étape suivante)



Etape 3 : formation d'oxyde de fer III

Des molécules d'eau peuvent alors s'éliminer, surtout si la pièce de métal, initialement humide, en vient à sécher, ce qui conduit à la rouille.

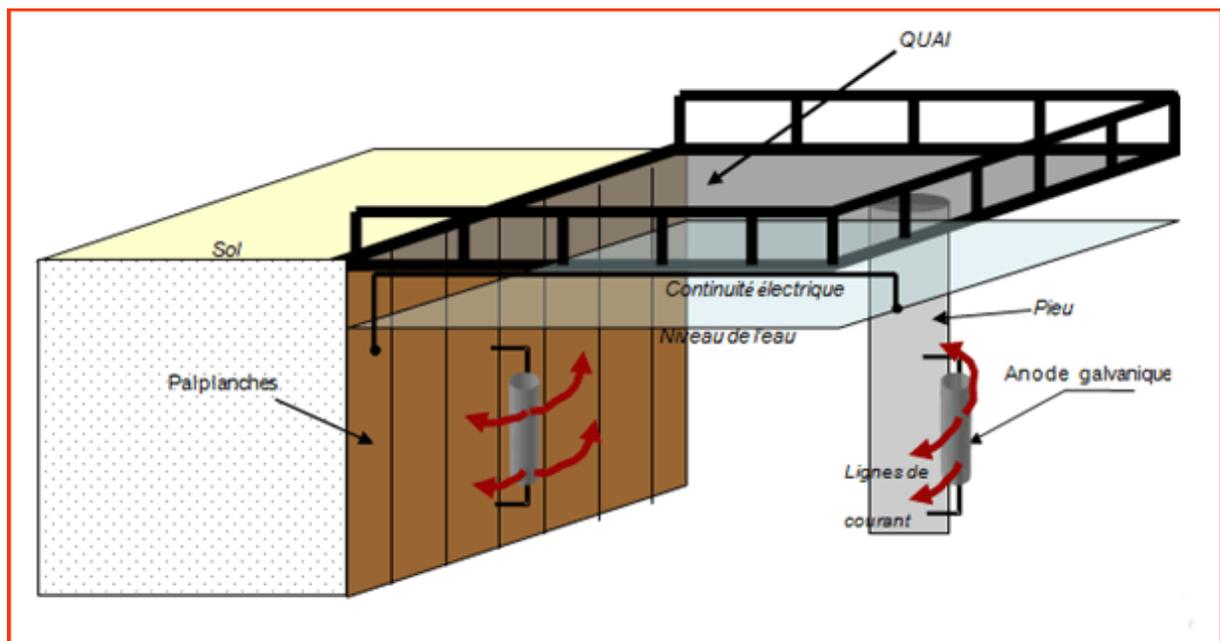


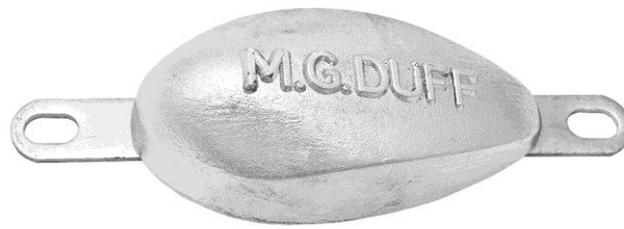
Prévention de la rouille par anode sacrificielle :

Il existe un moyen de retarder la corrosion des pièces métalliques, comme celle des coques de bateau par exemple, c'est de les relier à une pièce en zinc qualifiée d'anode sacrificielle, l'ensemble se comportant comme une pile avec l'eau de mer faisant office d'électrolyte.

Le mécanisme est simple à comprendre. Lorsque le fer se trouve privé d'électrons par l'action conjuguée de molécules d'eau et de dioxygène selon la réaction décrite précédemment, il récupère ses électrons via le circuit sur l'anode de zinc, oxydant à son tour le zinc qui le réduit. Au final, l'électrode de zinc se trouvant privée d'électrons en surface s'y trouve oxydée, préservant la surface de fer proche à laquelle elle est reliée.

Ci-dessous, une anode protégeant un pieu métallique de soutien d'un quai.





Anode sacrificielle

L'ensemble formé par une anode sacrificielle, la surface en fer à laquelle elle est fixée et l'eau de mer située entre ces deux électrodes constitue une pile. Nous allons étudier ce concept de façon plus générale.

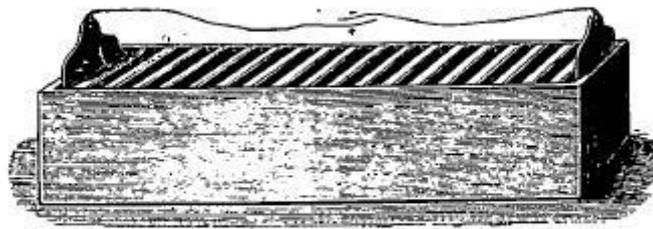
IV Les piles

La première pile fut la pile Volta, nous en avons décrit le principe au fichier sur le courant électrique. Nous allons étudier d'autres types de piles en suivant une progression historique.

1) La pile à auges :

Cette pile, inventée par William Cruikshank en 1802, reprend le principe de la pile de Volta en palliant à certains de ses inconvénients :

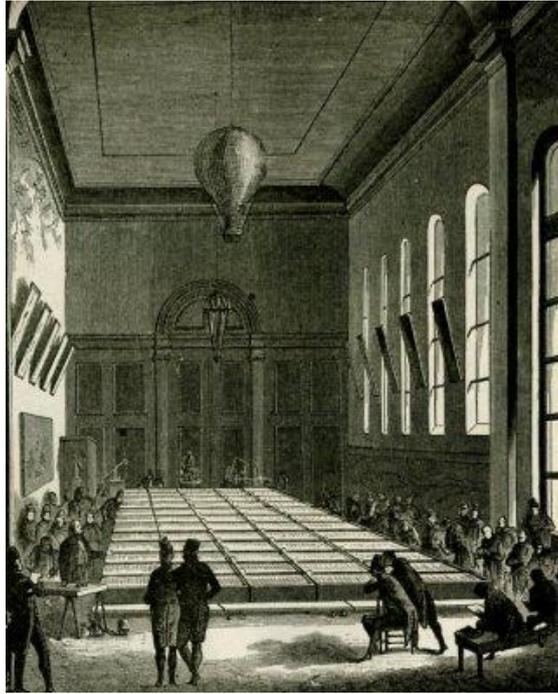
- Séchage des feutres dans les éléments situés à la base sous le poids des disques les comprimant
- Coulures le long des disques créant des court-circuit.
- Force électromotrice instable.



Pile à auges.

Ce sont cette fois-ci des lames de cuivre et de zinc accolées et entre lesquelles (dans les auges) se trouve une solution d'acide sulfurique (l'électrolyte), qui remplacent les rondelles de Volta, le tout étant disposé dans une auge en bois recouverte au préalable d'une couche isolante (gomme-laque= résine sécrétée par une cochenille d'Asie).

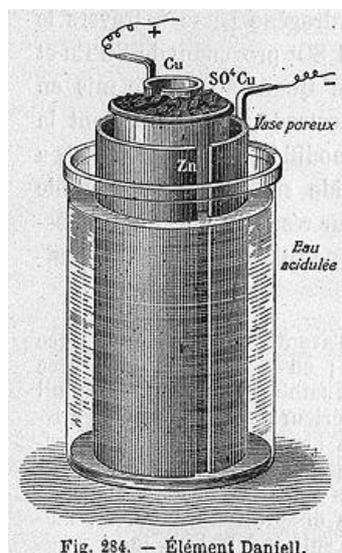
Claude Berthollet en construisit une à l'Ecole Polytechnique, sous la demande de Napoléon 1er. La pile, composée de 600 couples, atteignait plusieurs centaines de Volts. Et occupait une surface de 54 mètres-carré.



La grande pile de Polytechnique construite en 1813

Une pile à auges constituée de 2000 couples avait été acquise par l'institut Royal de Londres vers 1810. Cette pile très puissante (une dizaine de kilowatt, pour une intensité d'une dizaine d'Ampère), sera utilisée par Sir Humpry Davy pour des électrolyses conduisant à identifier de nouveau éléments comme le sodium et le potassium

2) La pile Daniell



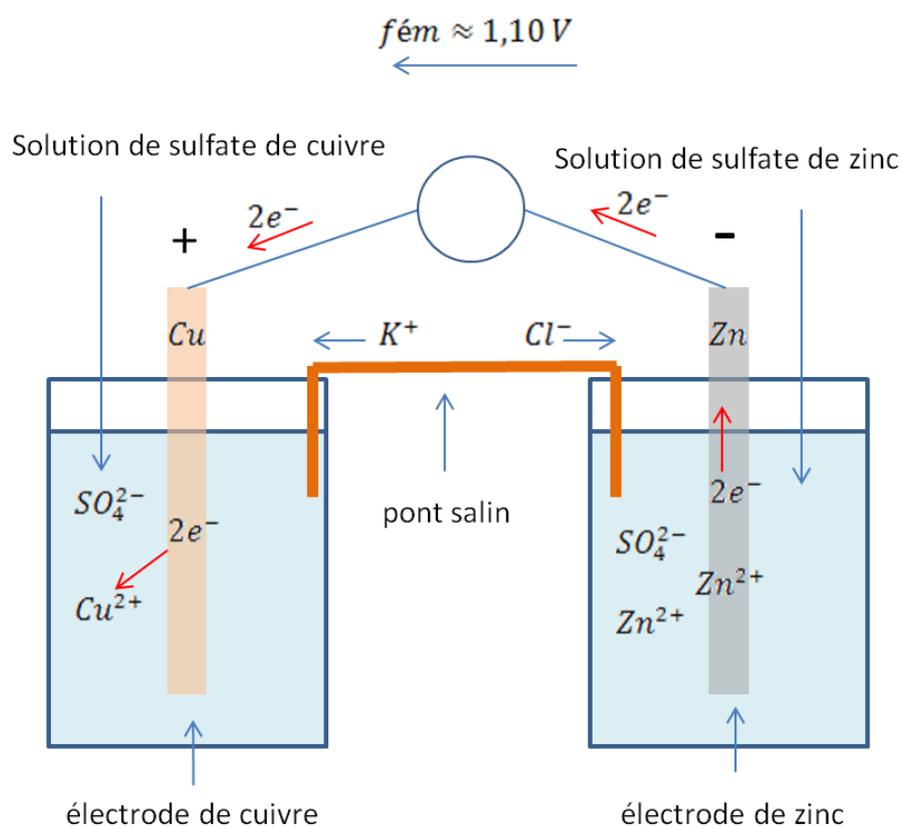
La pile Daniell est une pile Cuivre-Zinc inventée en 1836 par le chimiste John Daniell pour les besoins de la télégraphie.

[Making of wet cell-Daniel cell \(electrochemical cell\) - YouTube](#)

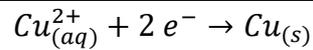
Pour assurer une force électromotrice stable et donc un courant d'intensité constante, il fallait s'affranchir du problème de la pile Volta, qui était la production de dihydrogène, lequel est un isolant et finissait par perturber le fonctionnement de la pile.

La pile Daniell peut être facilement reproduite en laboratoire de la façon suivante. Dans un premier bécher, on verse une solution de sulfate de cuivre de concentration $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ et on y plonge une lame de cuivre (électrode). Dans un second bécher, on verse une solution de sulfate de zinc de même concentration et on y plonge une lame de zinc. On relie la solution de cuivre à la solution de zinc par un pont salin (un feutre imprégné d'un gel de chlorure de potassium par exemple). Les lames de cuivre et de zinc forment alors les bornes plus et moins respectivement de la pile.

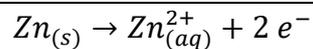
Principe de fonctionnement :



Les ions cuivre de la solution de sulfate de cuivre viennent se fixer sur l'électrode de cuivre en gagnant deux électrons. Ils sont donc réduits. L'électrode de cuivre est donc la cathode, c'est-à-dire l'électrode où s'opère une réduction. L'équation chimique de la réaction est :



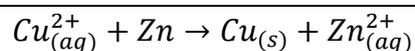
Les atomes de cuivre de l'électrode de cuivre, privés d'électrons par les ions cuivre venus se fixer sur l'électrode, les récupèrent via une onde, à travers le circuit électrique ce qui aboutit à priver les atomes de zinc à la surface de l'électrode de zinc de deux électrons, les projetant dans la solution de sulfate de zinc par phénomène de pression électrostatique. L'équation chimique est alors pour ces derniers :



Il est à noter que lorsque les ions cuivre captent des électrons, ils disparaissent de la solution de sulfate de cuivre, la rendant négative par la présence en surnombre des ions sulfates négatifs.

De même, l'apparition d'ions zinc positifs dans la solution de sulfate de zinc rend cette dernière positive. Pour que la pile fonctionne, il faut que ces charges soient neutralisées. C'est le rôle du pont salin que de permettre la migration d'ions potassium K^{+} dans la solution de sulfate de cuivre et d'ions chlorure Cl^{-} dans la solution de sulfate de zinc.

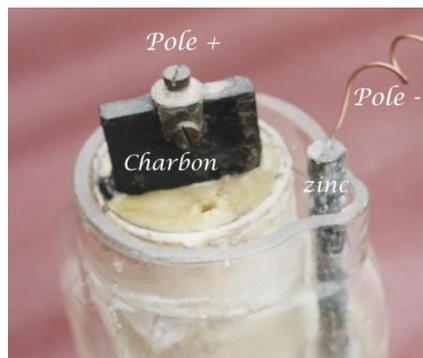
Au final, le bilan de la réaction est :

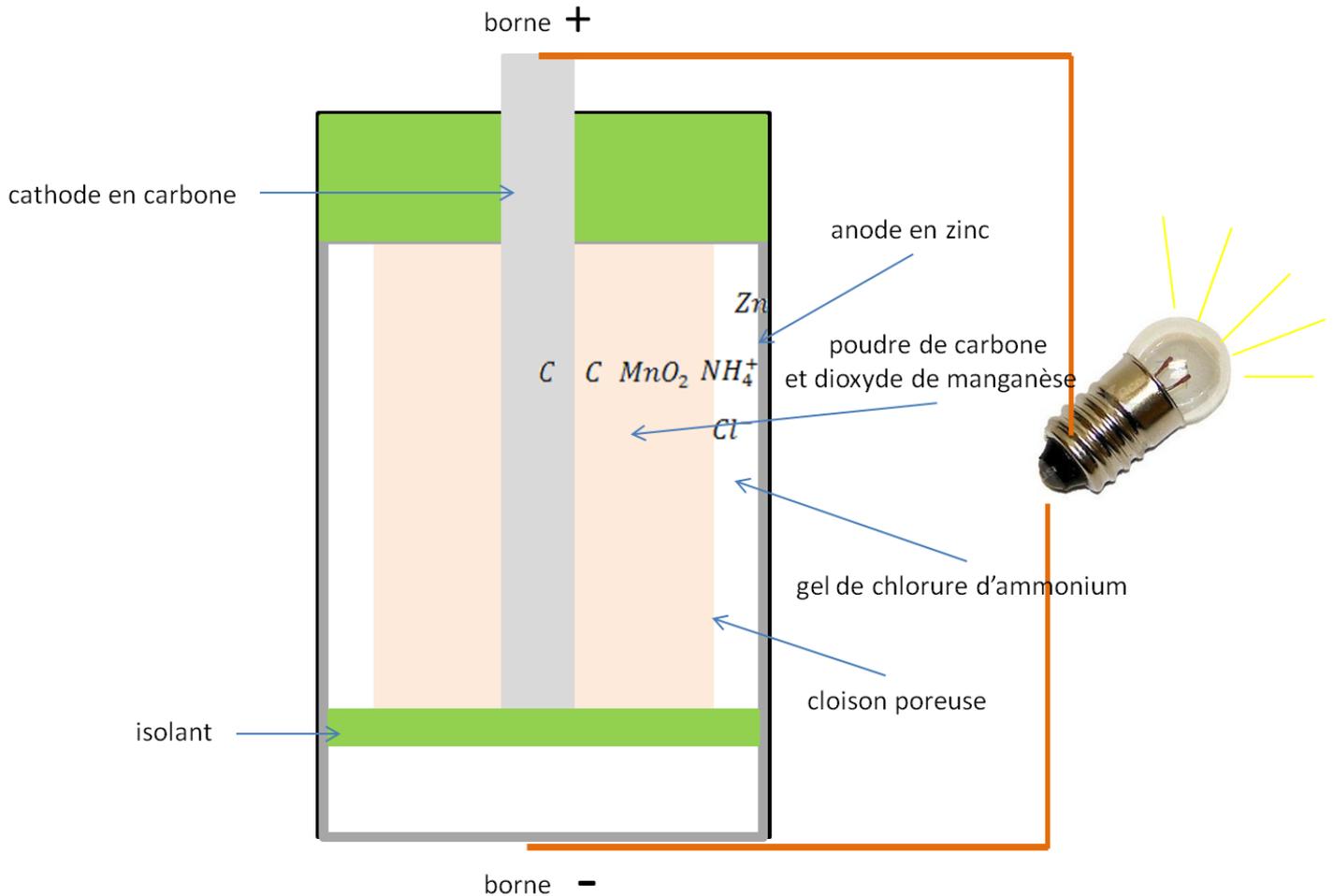


Il s'agit donc bien, indirectement (c'est-à-dire par le biais du circuit) d'une réaction d'oxydoréduction, avec réduction du cuivre à la cathode et oxydation du zinc à l'anode). Du cuivre se dépose à l'électrode de cuivre et l'électrode de zinc se voit grignotée. Aucun produit de réaction ne vient perturber le fonctionnement de cette pile, qui s'arrête quand la concentration en ions cuivre dans la solution de sulfate de cuivre devient défavorable (et non pas nulle) face à celle en ions zinc dans la solution de sulfate de zinc. Ce point sera précisé avec la formule de Nernst.

3) La pile Leclanché (1877)

C'est une pile à dépolarisant solide, le bioxyde de manganèse





Examinons le mécanisme réactionnel :

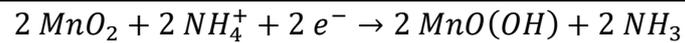
Le proton H^+ de l'ion ammonium NH_4^+ , situé dans un gel de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc, se lie à un atome d'oxygène du dioxyde de manganèse MnO_2 , lequel rétablit sa neutralité en gagnant un électron sur un atome de carbone de la poudre de carbone. Une molécule $MnO(OH)$ est ainsi formée.

La captation du proton par l'oxygène du dioxyde de manganèse permet ainsi d'éviter la réduction du proton en hydrogène, et ainsi la formation de dihydrogène préjudiciable au fonctionnement de la pile. Le dioxyde de manganèse est ainsi qualifié de dépolarisant.

Le carbone de la poudre ne subit quand à lui ni oxydation, ni réduction. Il récupère les électrons qu'il a cédés sur ses proches, jusqu'à l'électrode de carbone, qui elle, les récupère via le circuit, in fine sur les atomes de zinc formant la cathode, lesquels se trouvent ainsi oxydés en ions zinc Zn^{2+} , qui se recombinent avec les ions chlorures Cl^- et les molécules d'ammoniac NH_3 pour former des cristaux $Zn(NH_3)_2Cl_2$.

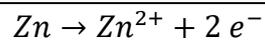
Le bilan réactionnel se résume ainsi :

Réduction du manganèse à la cathode :



Il s'agit bien d'une réduction car le nombre d'oxydation du manganèse dans MnO_2 est *IV* et dans $\text{MnO}(\text{OH})$, il est de *III*. Il a donc diminué, ce qui traduit gain d'électron donc une réduction.

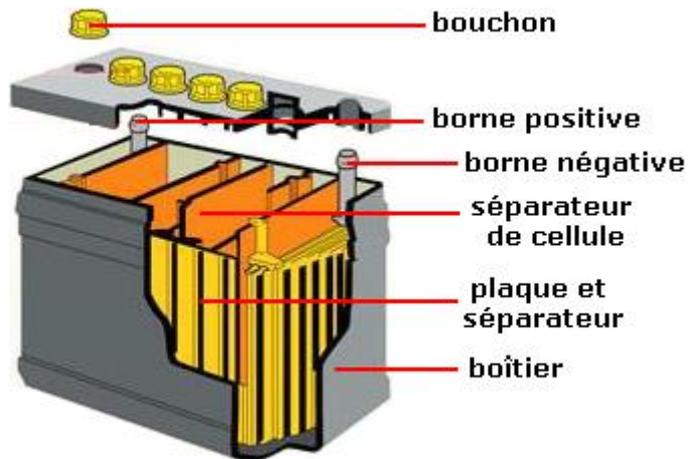
Oxydation du zinc à l'anode :



V Les accumulateurs

Les accumulateurs, comme les piles présentées précédemment, sont des générateurs de courant continu, mais à la différence des précédentes, ils sont rechargeables. Différents types existent, nous présenterons l'accumulateur au plomb, et l'accumulateur Lithium-ion.

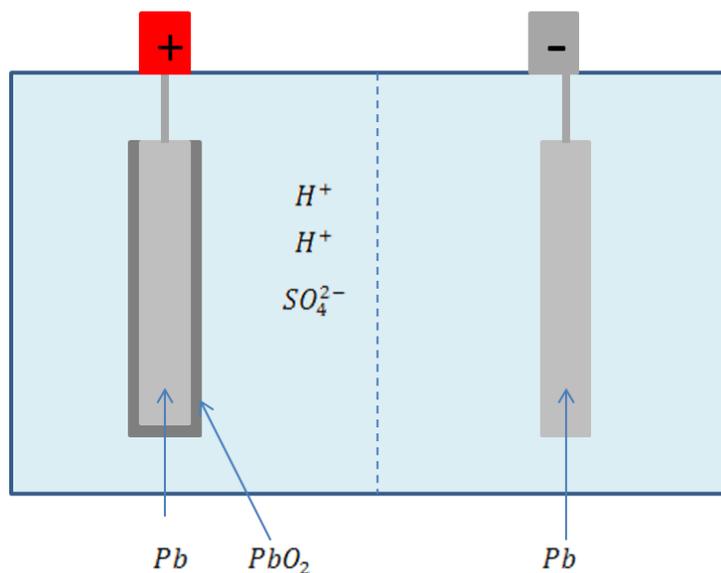
1) L'accumulateur au plomb



Un accumulateur au plomb (batterie) est un ensemble constitué de cellules mises en série formant un générateur de courant continu. Une batterie de 12 V contient six éléments.

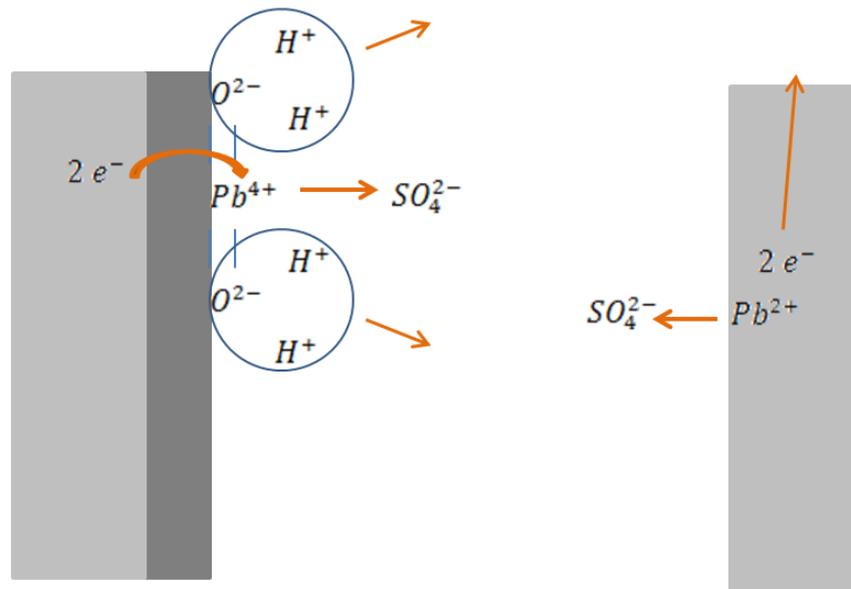
Un accumulateur, lorsqu'il est rechargé, se comporte comme une pile.

Une cellule d'accumulateur est constituée de deux électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, baignant dans une solution d'acide sulfurique.



Principe du fonctionnement en générateur :

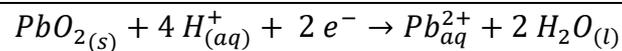
A la borne positive, le dioxyde de plomb, se trouve attaqué par les ions H^+ en solution. Deux molécules d'eau se forment et un ion Pb^{2+} est formé par captation de deux électrons sur l'électrode, laquelle les récupère via le circuit sur l'électrode négative, où le plomb se trouve oxydé en ion Pb^{2+} captés par les ions sulfate de la solution.



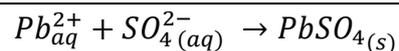
Les demi-équations sont donc :

A la cathode (électrode donnant des électrons aux ions de l'électrolyte donc borne +) :

- une réduction du plomb de l'état d'oxydation IV à l'état II

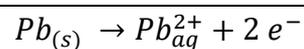


- une sulfatation

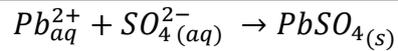


A l'anode (borne -) :

- une oxydation du Plomb de l'état 0 à l'état II



- une sulfatation



Le bilan est :



L'oxyde de plomb est donc consommé à la cathode de même que le plomb à l'anode.

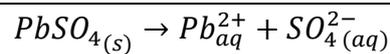
Principe du fonctionnement en récepteur :

Un accumulateur est rechargeable. Il suffit de brancher sa borne + à la borne + d'un générateur délivrant la même tension et sa borne - à la borne - de ce dernier.

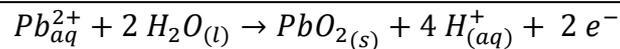
L'accumulateur devient alors un électrolyte. Les réactions qui ont lieu à ses électrodes sont :

A l'anode (cathode dans le fonctionnement générateur) :

- désulfatation :

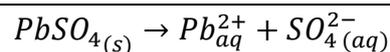


- oxydation des ions Pb_{aq}^{2+}

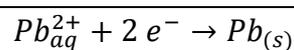


A la cathode (anode dans le fonctionnement générateur) :

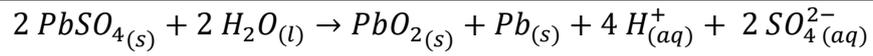
- désulfatation :



- réduction des ions Pb_{aq}^{2+} en plomb solide $Pb(s)$



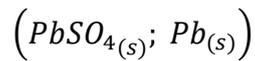
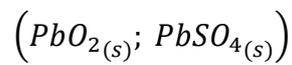
Le bilan est :



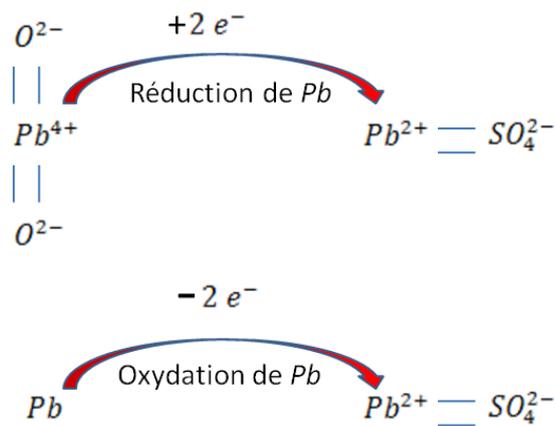
L'oxyde de plomb et le plomb sont donc régénérés aux électrodes où ils avaient été consommés.

Couples Redox mis en jeu :

Les demi-réactions aux électrodes font apparaître les couples redox, écrits sous la forme (oxydant ; réducteur):



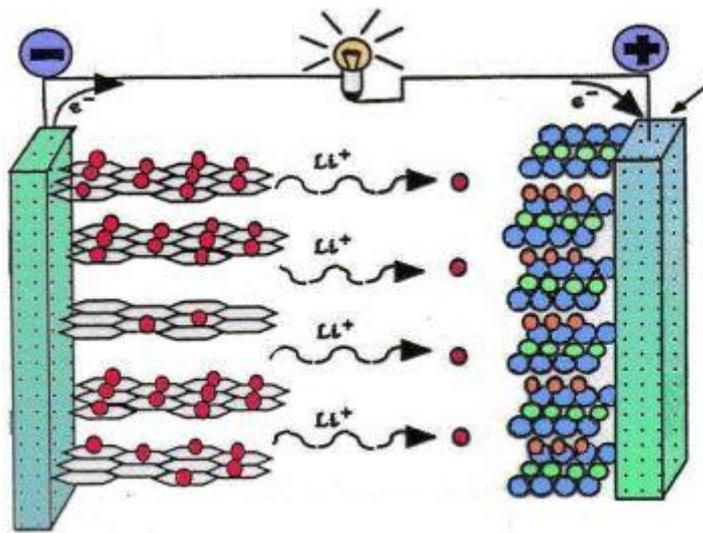
Les polarités font clairement apparaître les échanges électroniques :



2) L'accumulateur Lithium-ion

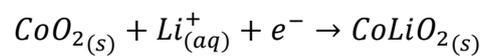


Principe de fonctionnement en générateur :



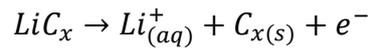
- A la cathode (pôle +) : réduction des ions Lithium :

Les ions lithium de l'électrolyte se réduisent en s'incorporant au réseau cristallin du dioxyde de Cobalt par gain d'un électron pris sur le circuit



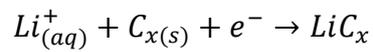
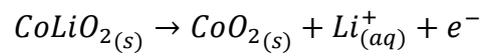
- A l'anode (pôle -) : oxydation du Lithium :

Le lithium intégré au réseau de carbone graphite se trouve oxydé en étant privé d'un électron par le circuit. Il quitte alors le réseau du carbone pour passer dans l'électrolyte à l'état d'ion.



Principe de fonctionnement en récepteur (charge) :

L'accumulateur Lithium ion est rechargeable. Il suffit de relier sa cathode à la borne positive d'un générateur de courant continu délivrant la même tension en pleine charge, et son anode, à la borne négative. Les réactions inverses se produisent alors :



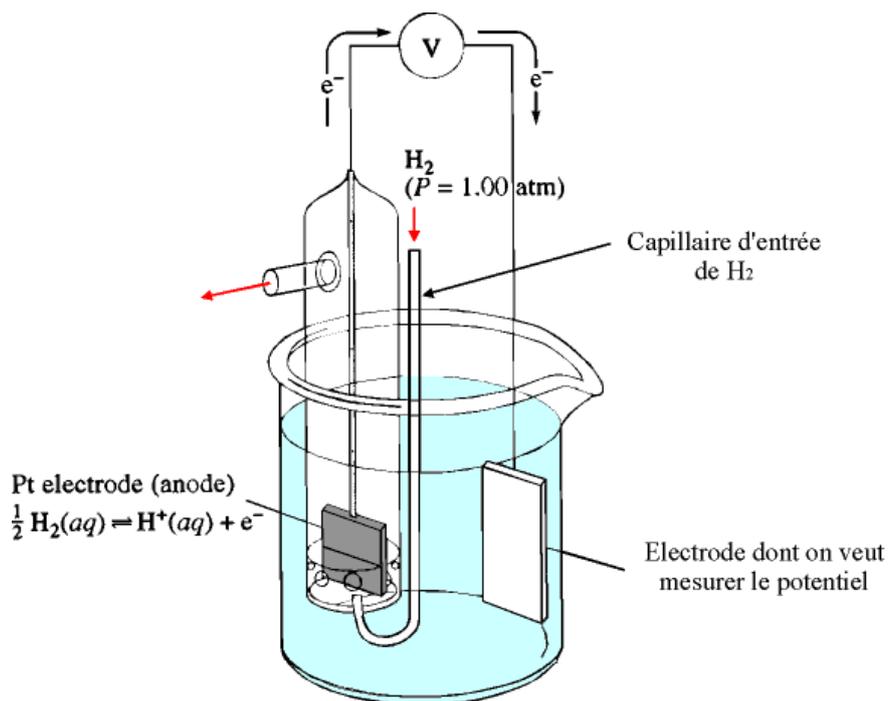
VI Les potentiels des couples Redox

Pour caractériser un couple d'oxydoréduction, on le fait intervenir avec un autre couple pris comme référence, le couple $(H_{(aq)}^+, H_{2(g)})$. Prenons l'exemple du couple $(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)})$.

On forme deux demi-piles avec ces couples, la première est celle du couple à caractériser, avec dans notre exemple, une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre.

La seconde demi-pile, appelée **électrode normale à hydrogène (E N H)**, est constituée d'une électrode inoxydable (platine) baignant dans une solution acide de PH égal à 1, soit $[H_{(aq)}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ laquelle est alimentée, sous la pression atmosphérique normale ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$), par de l'hydrogène gazeux.

La figure suivante montre un tel dispositif, pour lequel les deux demi-piles sont dans un même bécber (en bleu ciel, la solution de sulfate de cuivre)



Lorsque la concentration en ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ est 1 mol L^{-1} , la tension mesurée à une température donnée T , est appelée **potentiel standard du couple** ($\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cu}_{(s)}$). La mesure de cette tension à 25°C , soit 298 K donne la valeur :

$$E_{298 \text{ K}}^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) \approx 0,34 \text{ V}$$

Nernst a établi une formule donnant cette tension lorsque la concentration en ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ varie (voir fichier sur les potentiels chimiques)

$$E(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) = E_T^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]$$

$2F$ étant la quantité d'électricité ayant réduit 1 mole d'ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ donc portée par 2 moles d'électrons, F (le Faraday), charge portée par une mole d'électron, valant :

$$F = 1,602 \times 10^{-19} \times 6,022 \times 10^{23} \approx 96\,500 \text{ C}$$

Remplaçant le couple ($\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cu}_{(s)}$) par le couple ($\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Zn}_{(s)}$), nous avons :

$$E(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) = E_T^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]$$

Avec :

$$E^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) \approx -0,76 \text{ V}$$

Si on réalise alors une pile Daniell, avec les concentrations en ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ et en ions $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ égales toutes deux à 1 mol L^{-1} , alors la force électromotrice initiale de la pile sera, à 298 K :

$$E = E_{298\text{ K}}^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) - E_{298\text{ K}}^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) \approx 0,34 - (-0,76) = 1,10\text{ V}$$

En cours de fonctionnement et à une température T , cette force électromotrice va baisser et sera :

$$E = E(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) - E(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)})$$

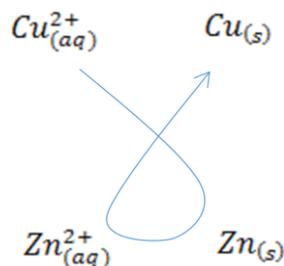
$$= \left(E_T^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}_{(aq)}^{2+}] \right) - \left(E_T^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}_{(aq)}^{2+}] \right)$$

Soit :

$$E = E_T^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) - E_T^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]} \right)$$

Les potentiels standards des couples d'oxydoréduction permettent de prévoir le sens des réactions ainsi que la force électromotrice d'une pile. On peut retenir la règle suivante :

L'oxydant du couple de plus fort potentiel réagit sur le réducteur de plus faible potentiel, ce qui donne un diagramme en croix :



Une pile s'arrête de fonctionner, non par disparition véritablement totale d'un des réactifs, mais parce qu'un équilibre s'établit, conduisant à une force électromotrice nulle. On a alors, dans l'exemple de la pile Daniell :

$$E_T^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) - E_T^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) + \frac{R T}{2 F} \text{Ln} \left(\frac{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]} \right) = 0$$

En notant :

$$\Delta E_T^0 = E_T^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) - E_T^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)})$$

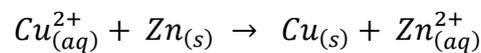
Cela s'écrit :

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]} \right) = - \frac{2 F \Delta E_T^0}{R T}$$

Soit :

$$\frac{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]^{equil}}{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]^{equil}} = e^{-\frac{2 F \Delta E_T^0}{R T}}$$

Ce quotient n'est rien donc que la constante d'équilibre associée à l'équation bilan :



Et sa valeur numérique est :

$$\frac{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]^{equil}}{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]^{equil}} = e^{-\frac{2 \times 96\,500 \times 1,10}{8,314 \times 298}} \approx 1,6 \times 10^{37}$$

La valeur extrêmement élevée de cette valeur traduit que la réaction peut être considérée comme totale.

Interprétation physique du potentiel de Nernst en terme de différence de potentiel inter-faciale

Reprenons l'exemple de la mesure du potentiel de Nernst pour le couple $(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)})$ dans le dispositif impliquant l'électrode normale à hydrogène.

Notons d'abord que, lorsque la mesure de la tension est effectuée entre électrode de cuivre et électrode de platine, tous les milieux peuvent être considérés à l'équilibre électrostatique (le voltmètre a une grande résistance).

De ce fait, toutes les phases sont des milieux équipotentiels (voir cours d'électrostatique), ce qui ne signifie pas qu'ils aient tous la même valeur de potentiel, même si ils sont en contact (électrode métallique et solution par exemple). En effet, si dans une phase solide (électrode de métal), les porteurs de charge mobile sont les électrons libres du métal, ces derniers se disposent de telle sorte que le champ électrique soit nul à l'intérieur du métal, créant ainsi un volume équipotentiel. Il en est de même dans la solution, où les porteurs de charge sont cependant des ions et pas des électrons libres.

Notons alors :

- V_{Cu} = potentiel électrostatique de l'électrode en Cuivre (à ne pas identifier avec le potentiel de Nernst)
- V_{Pt} = potentiel électrostatique de l'électrode de platine plongeant dans le bain d'ions oxonium
- $V_{sol Cu^{2+}}$ = potentiel électrostatique de la solution de sulfate de cuivre dans laquelle baigne l'électrode de cuivre
- $V_{sol H^+}$ = potentiel électrostatique de la solution d'ions oxonium dans laquelle baigne l'électrode de platine

Les deux solutions communiquant par une paroi poreuse (sinon elles se chargeraient et rendraient inopérante la pile formée) elles sont, à l'équilibre, au même potentiel (en fait c'est une approximation (voir cours sur les potentiels électrochimiques). Ainsi :

$$V_{sol Cu^{2+}} = V_{sol H^+}$$

Le potentiel de Nernst du couple $(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)})$ mesuré par le voltmètre est alors par définition :

$$E(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) = V_{Cu} - V_{Pt}$$

On en déduit :

$$V_{Cu} - V_{sol Cu^{2+}} = V_{Cu} - V_{Pt} + V_{Pt} - V_{sol Cu^{2+}} = E(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) + (V_{Pt} - V_{sol H^+})$$

Cette quantité est appelée **différence de potentielle inter-faciale**. C'est la différence de potentiel entre l'électrode métallique et l'électrolyte dans lequel elle baigne.

On en déduit l'interprétation du potentiel de Nernst :

$$E(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) = (V_{Cu} - V_{sol Cu^{2+}}) - (V_{Pt} - V_{sol H^+})$$

C'est la différence des différences de potentiel interfaciales entre l'électrode de cuivre et l'électrode de platine de la demi-pile à hydrogène de référence.

La tension d'une pile Daniell s'interprète également en ces termes :

$$E(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) - E(Zn_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) = (V_{Cu} - V_{sol Cu^{2+}}) - (V_{Zn} - V_{sol Zn^{2+}})$$

en rappelant que pour une mesure de tension à vide, le pont salin permettant aux électrolytes de communiquer impose :

$$V_{sol Cu^{2+}} = V_{sol Zn^{2+}}$$

En revanche, lorsque la pile est en fonctionnement, l'équilibre n'est pas réalisé, les ions tentent de le réaliser mais leur mobilité plus ou moins grande les en empêche. Voilà pourquoi la tension mesurée de la pile en fonctionnement est plus basse que celle de la pile à vide et s'assimile dans son effet à une résistance mise en série avec une pile idéale.

VII Liste des potentiels standards des principaux couples redox

Voici une liste à 25°C, des potentiels standards des principaux couples d'oxydoréduction :

Quelques potentiels redox standard à 25°C :

| | Oxydant | Réducteur | E° (V) | |
|--|--|---|--------|--|
| | F ₂ | F ⁻ | 2,87 | |
| | S ₂ O ₈ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | 2,01 | |
| | H ₂ O ₂ | H ₂ O | 1,77 | |
| | MnO ₄ ⁻ | MnO ₂ | 1,69 | |
| | MnO ₄ ⁻ | Mn ²⁺ | 1,51 | |
| | Au ³⁺ | Au | 1,50 | |
| | PbO ₂ | Pb ²⁺ | 1,45 | |
| | Cl ₂ (g) | Cl ⁻ | 1,36 | |
| | Cr ₂ O ₇ ²⁻ | Cr ³⁺ | 1,33 | |
| | MnO ₂ | Mn ²⁺ | 1,23 | |
| | O ₂ (g) | H ₂ O | 1,23 | |
| | Br ₂ (aq) | Br ⁻ | 1,08 | |
| | NO ₃ ⁻ | NO(g) | 0,96 | |
| | Hg ₂ ²⁺ | Hg | 0,85 | |
| | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | 0,84 | |
| | Ag ⁺ | Ag | 0,80 | |
| | Fe ³⁺ | Fe ²⁺ | 0,77 | |
| | O ₂ (g) | H ₂ O ₂ | 0,68 | |
| | I ₂ (aq) | I ⁻ | 0,62 | |
| | Cu ²⁺ | Cu | 0,34 | |
| | CH ₃ CHO | C ₂ H ₅ OH | 0,19 | |
| | SO ₄ ²⁻ | SO ₂ (aq) | 0,17 | |
| | S ₄ O ₆ ²⁻ | S ₂ O ₃ ²⁻ | 0,09 | |
| | H ⁺ | H ₂ (g) | 0,00 | |
| | CH ₃ COOH | CH ₃ CHO | -0,12 | |
| | Pb ²⁺ | Pb | -0,13 | |
| | Sn ²⁺ | Sn | -0,14 | |
| | Ni ²⁺ | Ni | -0,23 | |
| | Co ²⁺ | Co | -0,29 | |
| | Cd ²⁺ | Cd | -0,40 | |
| | Fe ²⁺ | Fe | -0,44 | |
| | Zn ²⁺ | Zn | -0,76 | |
| | Al ³⁺ | Al | -1,66 | |
| | Mg ²⁺ | Mg | -2,37 | |
| | Na ⁺ | Na | -2,71 | |
| | K ⁺ | K | -2,92 | |

pouvoir oxydant
croissant

pouvoir réducteur
croissant

Remarques :

Plus deux couples sont éloignés dans la liste, plus la force électromotrice de la pile constituée avec ces couples sera forte

Plus un couple est haut dans la liste (fort potentiel standard), plus son élément de gauche est oxydant et moins son élément de droite est oxydable. Classons ainsi les métaux les plus courants, du plus oxydable au moins oxydable :



Ce classement rejoint celui du caractère précieux de ces métaux.

Nous comprenons aussi plus facilement pourquoi nous ne trouvons pas d'aluminium à l'état natif dans la nature, à la différence du cuivre, de l'argent ou de l'or. L'aluminium se trouve en effet oxydé à l'état d'alumine Al_2O_3 , composé que l'on trouve par exemple en abondance dans la bauxite, d'où il est extrait pour obtenir l'aluminium métal par procédé électrolytique.

VII Les différents types de demi-piles (appelées électrodes)

1) Premier type : Métal-cation du métal en solution

C'est le type de demi-piles employées dans la pile Daniell. Si nous notons M le métal (Cu ou Zn par exemple), et que nous notons M^{n+} l'ion métallique associé, alors la demi-pile est constituée d'une électrode formée de ce métal baignant dans une solution de l'ion de ce métal.

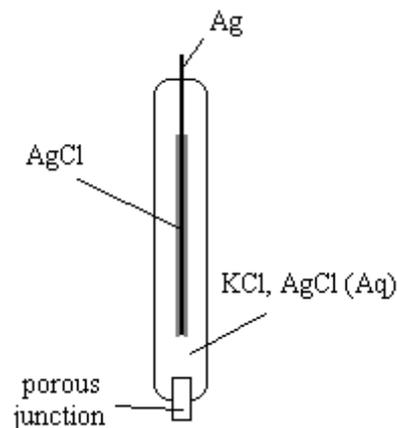
Si la concentration de l'ion métallique dans la solution n'est pas trop élevée, la formule de Nernst donnant le potentiel de l'électrode par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène est :

$$E(M_{(aq)}^{n+}, M_{(s)}) = E_T^0(M_{(aq)}^{n+}, M_{(s)}) + \frac{RT}{nF} \ln [M_{(aq)}^{n+}]$$

2) Deuxième type : Métal-cation du métal en phase solide

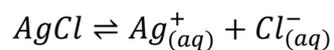
Ce type de demi-pile est constitué d'une électrode métallique en contact avec un solide contenant le cation du métal, ce dernier baignant généralement dans une solution saturée en sel, afin d'obtenir un potentiel qui reste constant.

Illustrons-le sur une demi-pile faisant intervenir le couple (Ag^+, Ag) .



Un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent est plongé dans une solution saturée à la fois en chlorure d'argent et en chlorure de potassium. Noter la jonction poreuse permettant de ramener l'électrolyte à la neutralité par migrations d'ions à travers cette paroi. C'est elle qui assure donc l'égalité des potentiels électriques entre solutions de part et d'autre de cette paroi, lors d'une mesure de tension à vide.

La saturation en chlorure d'argent se traduit par un équilibre associé à la réaction :

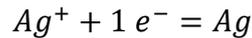


Cet équilibre se traduit par une équation appelée **produit de solubilité du chlorure d'argent**

$$[Ag^+_{(aq)}]^{équilibre} [Cl^-_{(aq)}]^{équilibre} = K_S \approx 10^{-9,8} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$$

La valeur très faible de ce produit de solubilité montre que le chlorure d'argent est très peu soluble dans l'eau contrairement au chlorure de potassium.

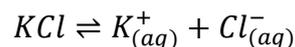
La demi-réaction associée au couple (Ag^+ , Ag) s'écrit :



L'équilibre électrochimique entre l'argent sous forme de métal et sous forme de cation dans la solution se traduit par le fait que le fil d'argent se trouve à un potentiel (en référence à l'électrode normale à hydrogène) défini par la formule de Nernst :

$$E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = E_T^0(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) + \frac{RT}{F} \ln [Ag_{(aq)}^+]$$

C'est là qu'intervient le second équilibre lié à la saturation en chlorure de potassium associé à la réaction :



à laquelle est associée un produit de solubilité, qui fait cependant intervenir, compte tenu de la forte concentration du chlorure de potassium liée à sa grande solubilité, des grandeurs appelées activités des ions concernés, qui pour de faibles concentrations sont leurs concentrations molaires :

$$a_{K_{(aq)}^+} a_{Cl_{(aq)}^-} = K'_S$$

Il en résulte que la concentration en ions chlorure demeure constante. Ainsi, le potentiel d'électrode s'écrit:

$$E(Ag^+_{(aq)}, Ag_{(s)}) = E_T^0(Ag^+_{(aq)}, Ag_{(s)}) + \frac{R T}{F} \text{Ln} \left(\frac{K_S}{[Cl^-]_{\text{équilibre}}} \right)$$

ce qui confère à l'électrode d'argent un potentiel constant de valeur mesurée par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 25°C :

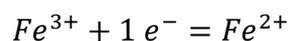
$$E_{AgCl/Ag} = 0,222 V$$

Cette électrode peut servir de référence à la mesure de potentiels standards d'autres couples rédox ou bien intervenir avec une autre électrode de référence au calomel (oxyde mercureux) et une électrode de verre dans la constitution d'un pH mètre.

3) Troisième type : Couple Rédox en solution

La demi-pile est constituée par une électrode métallique inattaquable (Platine généralement) plongée dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur du couple. Prenons l'exemple d'une solution contenant des ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} .

La demi-équation du couple redox est :



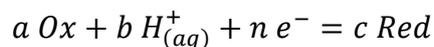
Le potentiel de l'électrode inattaquable (en référence à l'ENH) s'exprime par la formule de Nernst :

$$E(Fe_{(aq)}^{3+}, Fe_{(aq)}^{2+}) = E_T^0(Fe_{(aq)}^{3+}, Fe_{(aq)}^{2+}) + \frac{R T}{F} \text{Ln} \left(\frac{[Fe_{(aq)}^{3+}]^{\text{équilibre}}}{[Fe_{(aq)}^{2+}]^{\text{équilibre}}} \right)$$

VIII Formulation générale de loi de Nernst

Le potentiel d'électrode d'une demi-pile, en référence au potentiel de l'électrode normale à hydrogène, s'avère dépendre des concentrations des différents ions dans l'électrolyte de la demi-pile en contact avec l'électrode métallique, mais également de la pression partielle de différents gaz pouvant s'y trouver (dihydrogène par exemple).

La formule de Nernst générale s'énonce en supposant qu'un seul couple redox que nous noterons (*Ox*, *Red*) intervienne dans la demi-pile, dans une équation de la forme (où b est éventuellement nul :



$$E(\text{Ox}, \text{Red}) = E_T^0(\text{Ox}, \text{Red}) + \frac{R T}{n F} \text{Ln} \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a a_{\text{H}_{(aq)}^+}^b}{a_{\text{Red}}^c} \right)$$

a_{Ox} , a_{Red} , $a_{\text{H}_{(aq)}^+}$ désignant respectivement, les activités de l'oxydant, du réducteur et des ions oxonium, avec les règles suivantes :

Pour un solide, l'activité est prise égale à 1

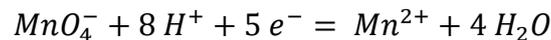
Pour un soluté en concentration faible, l'activité est la concentration molaire

Pour un gaz dans un milieu où la pression n'est pas trop élevée, l'activité est égale à sa pression partielle.

Exemple :

Prenons à titre d'exemple un fil de platine plongeant dans une solution acide contenant des quantités égales d'ions permanganate et d'ions manganèse.

Le couple redox concerné est le couple (MnO_4^-, Mn^{2+}) et la demi-équation associée :



Le potentiel de l'électrode de Platine est alors :

$$E = E_T^0(MnO_4^-, Mn^{2+}) + \frac{R T}{5 F} \text{Ln} \left(\frac{[MnO_4^-(aq)] [H^+(aq)]^8}{[Mn^{2+}(aq)]} \right)$$

Sachant :

$$E_T^0(MnO_4^-, Mn^{2+}) \approx 1,51 \text{ V}$$

| |
|---|
| $\frac{R T}{F} \text{Ln}(\) \approx \frac{8,31 \times 298 \times \ln(10)}{96\ 500} \times \log(\) \approx 0,059 \log(\) \text{ à } 25^\circ\text{C}$ |
|---|

$$[MnO_4^-(aq)] = [Mn^{2+}(aq)]$$

$$[H^+(aq)] = 10^{-pH}$$

Il vient :

| |
|---|
| $E \approx 1,51 + \frac{0,059 \times 8}{5} \log[H^+(aq)] \approx 1,51 - 0,094 \text{ pH}$ |
|---|

Le potentiel dépend donc du pH .

A $pH = 0$, solution très acide, le potentiel est de 1,51 V

A $pH = 7$, solution neutre, le potentiel est de 0,85 V

Remarque :

Considérons une pile formée avec deux couples redox dont les activités de l'oxydant et du réducteur sont égales à 1 (pour les ions en solutions, des concentrations égales à 1 mol/L donc) la constante d'équilibre prendra, à la température absolue T , la forme : (voir le cas étudié de la pile Daniell) :

$$K = e^{\frac{n F \Delta E_T^0}{R T}}$$

n étant le nombre de mole d'électrons échangés dans l'équation bilan d'oxydoréduction.

Or, en considérant une température de 25°C (298 K), nous avons :

$$\frac{F}{R T} = \frac{96\,500}{8,314 \times 298} \approx 39$$

Ainsi :

$$K = e^{39 n \Delta E_T^0}$$

Pour deux couples redox dont les potentiels standards de Nernst sont distants de plus de 0,5 la constante K est supérieure à :

$$K = e^{39 \times 0,5} \approx 2,9 \times 10^8$$

La valeur élevée de la constante de réaction montre que la réaction, où l'oxydant du couple le plus fort (de plus grand potentiel standard) oxyde le réducteur du couple le plus faible, peut être considérée comme totale.

En revanche, si ΔE_T^0 est compris entre 0 et 1, K est compris entre 1 et un nombre dont l'ordre de grandeur est (en prenant $n = 1$) :

$$K = e^{39 \times 0,1} \approx 49$$

La réaction ne peut plus considérée comme étant totale. Elle conduit à un équilibre, sans disparition totale d'un des réactifs.

Ainsi, la plupart des réactions d'oxydoréduction d'intérêt considérées ayant des ΔE_T^0 supérieurs à 0,5 sont des réactions totales, contrairement aux réactions acido-basiques faisant intervenir des acides faibles et des bases faibles (en chimie organique notamment).

IX Potentiel de membrane – l'électrode de verre

Une électrode de verre est une fine membrane de verre, perméable de façon sélective à des ions comme les ions sodium et oxonium et séparant deux milieux de pH donné, un milieu dit intérieur, dont le pH est fixé et un autre milieu dit extérieur, celui formé par une solution dont on veut mesurer le pH .

Notons alors, en considérant qu'un équilibre est atteint :

- $V_{sol\ int}$ = potentiel électrostatique de la solution intérieure
- $V_{sol\ ext}$ = potentiel électrostatique de la solution extérieure

On peut montrer alors, par voie thermochimique, que l'on a :

$$V_{sol\ int} - V_{sol\ ext} = \frac{R T}{F} \ln \left(\frac{[H_{(aq)}^+]^{ext}}{[H_{(aq)}^+]^{int}} \right)$$

Or :

$[H_{(aq)}^+]^{int} = 10^{-pH_{int}} =$ concentration en ions oxonium dans le milieu intérieur

$[H_{(aq)}^+]^{ext} = 10^{-pH_{ext}} =$ concentration en ions oxonium dans le milieu extérieur

Ainsi :

$$V_{sol\ int} - V_{sol\ ext} = \frac{R T \ln(10)}{F} (pH_{int} - pH_{ext})$$

Autrement dit à 25°C et pour $pH_{int} = 1$

$$V_{sol\ int} - V_{sol\ ext} \approx 0,059 - 0,059 pH_{ext}$$

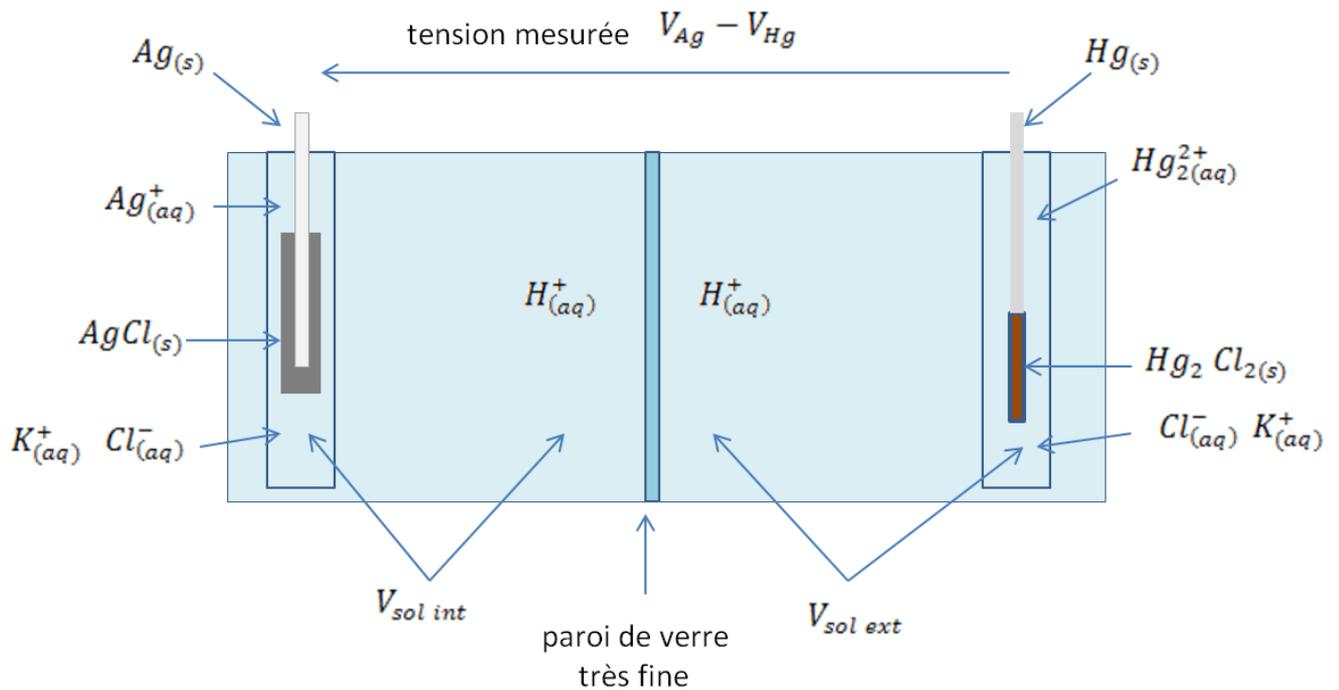
X PH-mètre



Le principe du pH mètre est d'exploiter la différence de potentiel apparaissant entre les solutions interne et externe d'une électrode de verre, qui dépend comme nous l'avons vu de la différence de pH des solutions de part et d'autre des parois.

Mais pour réaliser un dispositif exploitable, il faut combiner deux électrodes de référence. Celles employées dans la pratique sont, une électrode d'argent et une électrode au calomel.

Le principe est résumé par le schéma suivant :



En notant :

- V_{Ag} = potentiel électrostatique de l'électrode d'argent
- V_{Hg} = potentiel électrostatique de l'électrode de mercure
- $V_{sol\ int}$ = potentiel électrostatique de la solution interne de l'électrode de verre
- $V_{sol\ ext}$ = potentiel électrostatique de la solution externe de l'électrode de verre

La tension mesurée par un voltmètre entre l'électrode d'argent et l'électrode de mercure est :

$$V_{Ag} - V_{Hg} = (V_{Ag} - V_{sol\ int}) + (V_{sol\ int} - V_{sol\ ext}) + (V_{sol\ ext} - V_{Hg})$$

Or, les formules de Nernst donnent, compte tenu du fait que l'électrolyte de l'électrode d'argent est en communication avec la solution interne de l'électrode de verre, donc au même potentiel, de même que pour l'électrolyte de l'électrode de mercure et la solution extérieure :

$$V_{Ag} - V_{sol\ int} = E_T(Ag^+_{(aq)}, Ag(s)) - V_0$$

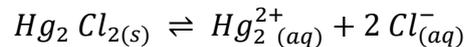
$$= E_T^0(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) + \frac{RT}{F} \text{Ln} \left(\frac{K_S}{[Cl_{(aq)}^-]^{équilibré}} \right) - V_0$$

$$V_{sol\ int} - V_{sol\ ext} = \frac{RT}{F} \text{Ln} \left(\frac{[H_{(aq)}^+]^{ext}}{[H_{(aq)}^+]^{int}} \right) = \frac{RT \text{Ln}(10)}{F} (pH_{int} - pH_{ext})$$

$$V_{Hg} - V_{sol\ ext} = E_T(Hg_{2(aq)}^{2+}, Hg_{(s)}) - V_0$$

$$= E_T^0(Hg_{2(aq)}^{2+}, Hg_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \text{Ln} \left(\frac{K'_S}{[Cl_{(aq)}^-]^2(équilibré)} \right) - V_0$$

La dernière relation s'établissant compte tenu de l'équilibre du calomel :



de constante d'équilibre :

$$K'_S = [Hg_2^{2+}_{(aq)}] [Cl_{(aq)}^-]^2 = 1,32 \times 10^{-18}$$

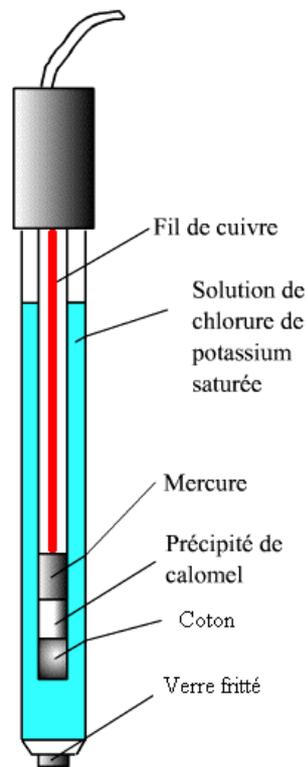
Les électrolytes dans lesquels baignent les électrodes d'argent et de mercure étant saturées en ions chlorures et le pH intérieur de l'électrode de verre étant constant, on en déduit que la tension mesurée par le voltmètre dépend, à une température T donnée, linéairement du pH de la solution à mesurer selon une loi de la forme :

| |
|------------------------------------|
| $V_{Ag} - V_{Hg} = a - b pH_{ext}$ |
|------------------------------------|

D'un point de vue pratique, les coefficients a et b peuvent être déterminés à une température donnée expérimentalement à l'aide de deux solutions tampons étalons, par exemple, pour une mesure de pH acide, par une solution de pH = 4 et de l'eau distillée (pH = 7)

D'un point de vue de technologie, l'électrode d'argent est intégrée à l'électrode de verre, on la qualifie alors **d'électrode interne**. L'électrode de calomel est alors être une seconde

électrode qualifiée **d'électrode externe**, et qui peut soit être séparée, soit combinée à la précédente dans un même dispositif.



Electrode au calomel

On trouve également des pHmètres où électrode interne et électrode externe sont toutes deux des électrodes d'argent, comme dans l'exemple ci-dessous.

Typical combination electrode

