En une page... les électrodes

Résumé. Les électrodes sont, pour le chimiste, un moyen d'investigation non destructif et rapide pour obtenir la valeur d'une concentration ou d'un pH, utile au laboratoire ou dans une ligne de production industrielle.

Il existe quatre types d'électrode, seuls les trois premiers sont au programme de CPGE, détaillés et schématisés avec l'électrode de verre dans le tableau 1. L'objectif est toujours le même, obtenir une grandeur qui est liée à la concentration des ions en solution.

L'équation de Nernst associée à la demi-équation d'un couple générique redox Ox/Red peut s'écrire

$$\alpha\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- = \beta\mathrm{Red} \quad E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}}$$
$$E_{\mathrm{Ox/Red}} = E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a^\alpha_{\mathrm{Ox}}}{a^\beta_{\mathrm{Red}}}\right) ,$$

avec $E_{\mathrm{Ox/Red}}$ le potentiel l'électrode, $E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}}$ le potentiel standard du couple, a_{Ox} et a_{Red} les activités des espèces du couple, R la constante des gaz parfaits, T la température, $\mathcal{F}$ le nombre de Faraday ainsi que n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation. Dans l'hypothèse d'une solution aqueuse diluée étudiée à 25 °C, elle s'écrit

$$E_{\mathrm{Ox/Red}} = E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{0{,}059}{n} \log\left(\frac{[\mathrm{Ox}]^\alpha}{[\mathrm{Red}]^\beta}\right) .$$

Dans le cas d'une électrode de première espèce, un métal est en contact avec une solution contenant son ion. Par exemple, pour le cuivre avec $c^\circ = 1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ la concentration standard,

$$\mathrm{Cu}^{2+}\,(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Cu}\,(\mathrm{s}) \quad E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}}$$
$$E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + \frac{0{,}059}{2} \log\left(\frac{[\mathrm{Cu}^{2+}]}{c^\circ}\right) ,$$

le potentiel d'électrode dépend de la concentration en ion cuivre II, elle permet donc d'y accéder.

Dans le cas d'une électrode de deuxième espèce, un métal est en contact avec son ion, lui-même engagé dans un solide ionique. On attribue à l'équilibre de dissolution du solide ionique une constante de solubilité K_s. En prenant une électrode Ag/AgCl comme en figure 1, une électrode de première espèce d'argent au contact de chlorure d'argent, il est possible d'écrire

$$\mathrm{Ag}^+\,(\mathrm{aq}) + 1\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Ag}\,(\mathrm{s}) \qquad E^\circ_{\mathrm{Ag^+/Ag}}$$
$$\mathrm{AgCl}\,(\mathrm{s}) = \mathrm{Ag}^+\,(\mathrm{aq}) + \mathrm{Cl}^-\,(\mathrm{aq}) \quad K_s$$

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{Ag^+/Ag}} &= E^\circ_{\mathrm{Ag^+/Ag}} + \frac{0{,}059}{1} \log\left(\frac{[\mathrm{Ag}^+]}{c^\circ}\right) \\ &= E^\circ_{\mathrm{Ag^+/Ag}} + \frac{0{,}059}{1} \log\left(\frac{K_s c^\circ}{[\mathrm{Cl}^-]}\right) . \end{aligned}$$

En fixant la concentration en ions chlorure, le potentiel d'électrode ne dépend plus que de la température, $E_{\mathrm{Ag/AgCl}} = 0{,}197\,\mathrm{V/ENH}$ [1] à 25 °C pour une solution saturée en chlorure de potassium. Ainsi, cette électrode pourra servir de référence dans un montage potentiométrique ou pH-métrique.

Pour une électrode de troisième espèce, l'oxydant et le réducteur sont en solution, on obtient alors une fonction dépendant de leurs concentrations

$$\mathrm{Fe}^{3+}\,(\mathrm{aq}) + 1\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Fe}^{2+}\,(\mathrm{aq}) \quad E^\circ_{\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}$$
$$E_{\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} = E^\circ_{\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + \frac{0{,}059}{1} \log\left(\frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]}\right) .$$

Expérimentalement, un métal inerte plongé en solution est nécessaire pour accéder à $E_{\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}$, le choix portant généralement sur du platine.

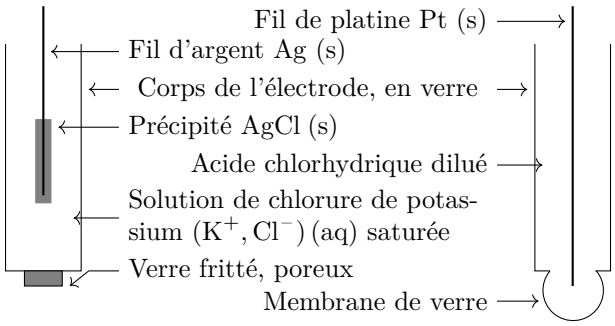

Figure 1 – Schéma d'électrodes de deuxième espèce Ag/AgCl à gauche et de verre à doite

Type	Construction et exemple	Mesure du potentiel d'électrode lié à...
Première espèce	Métal en contact avec son ion en solution, Cu (s) et Cu^{2+} (aq).	la concentration en ion Cu^{2+}.
Deuxième espèce	Métal en contact avec son ion et son sel ionique, Ag (s), Ag^+ (aq) et AgCl (s).	la concentration en ion Ag^+ qu'il est possible de rendre constante.
Troisième espèce	Métal inerte en contact avec le réducteur et l'oxydant en solution, Pt, Fe^{2+} (aq) et Fe^{3+} (aq).	la concentration en ions fer II et III.
Électrode de verre	Fine paroi de verre sur laquelle il y a adsorption des ions $\mathrm{H_3O}^+$, créant un potentiel de membrane.	la concentration en ions oxonium et donc le pH.

Tableau 1 – Types d'électrode

1. L'électrode ENH, électrode normale à hydrogène, est l'électrode idéale de référence pour laquelle $E_{\mathrm{ENH}} = 0\,\mathrm{V}$ par convention.

CC BY-NC-SA