

---

---

# Transfert d'électrons en chimie

## Oxydoréduction

### Le potentiel d'électrode

— Nicolas TAVERNIER —

---

---

# Niveau et prérequis de la leçon

Niveau fin de L1

Prérequis :

- Connaître la définition des couples Oxydant/Reducteur
- Savoir équilibrer une réaction rédox
- Constante d'équilibre d'une réaction
- ~~Enthalpie libre et potentiel chimique~~

# Plan

## I. Les piles

- A. Approche historique : la pile de Volta
- B. La pile DANIELL

## II. Potentiel d'électrode

- A. Potentiel absolu
- B. Potentiel relatif
- C. Les électrodes de référence
- D. Potentiel d'oxydoréduction - Equation de Nernst

## III. Les différents types d'électrodes

- A. Electrodes de première espèce
- B. Electrodes de deuxième espèce
- C. Electrodes de troisième espèce

## IV. Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction rédox à partir des potentiels d'oxydoréduction

- A. Échelle de potentiels standards
- B. Calcul de  $K^\circ$

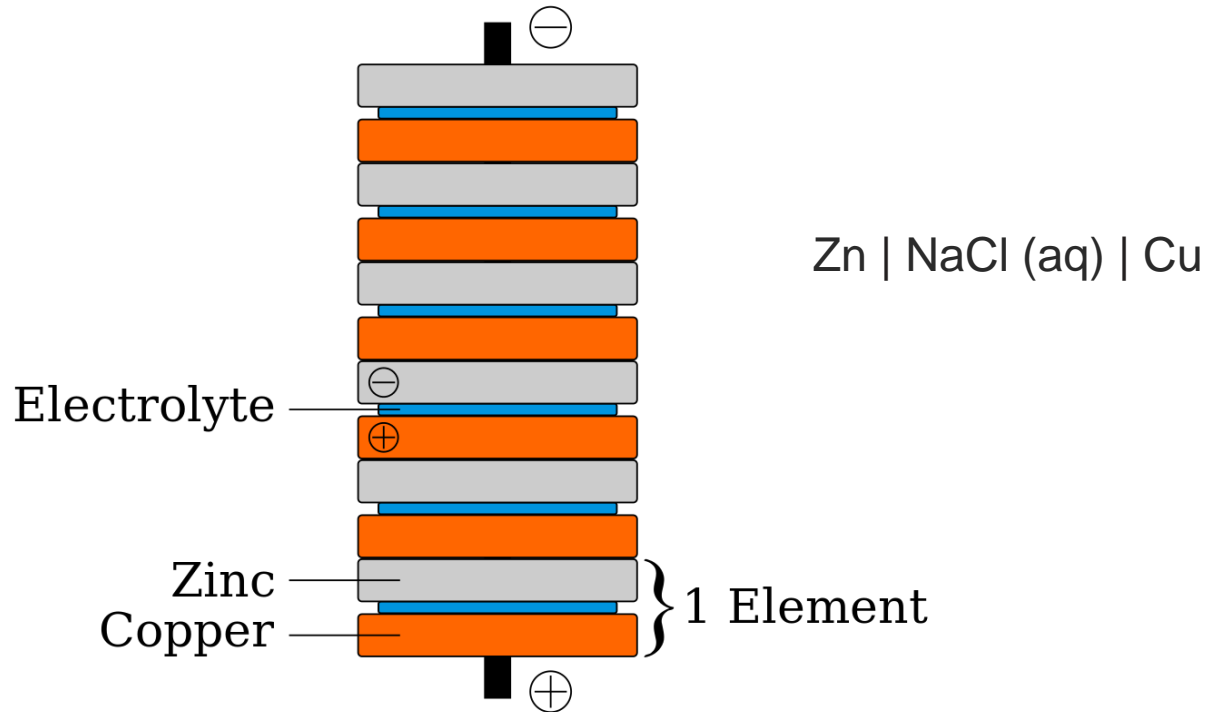
## V. Application aux titrages

# I. Les piles

## A. Approche historique : la pile de Volta (1800)

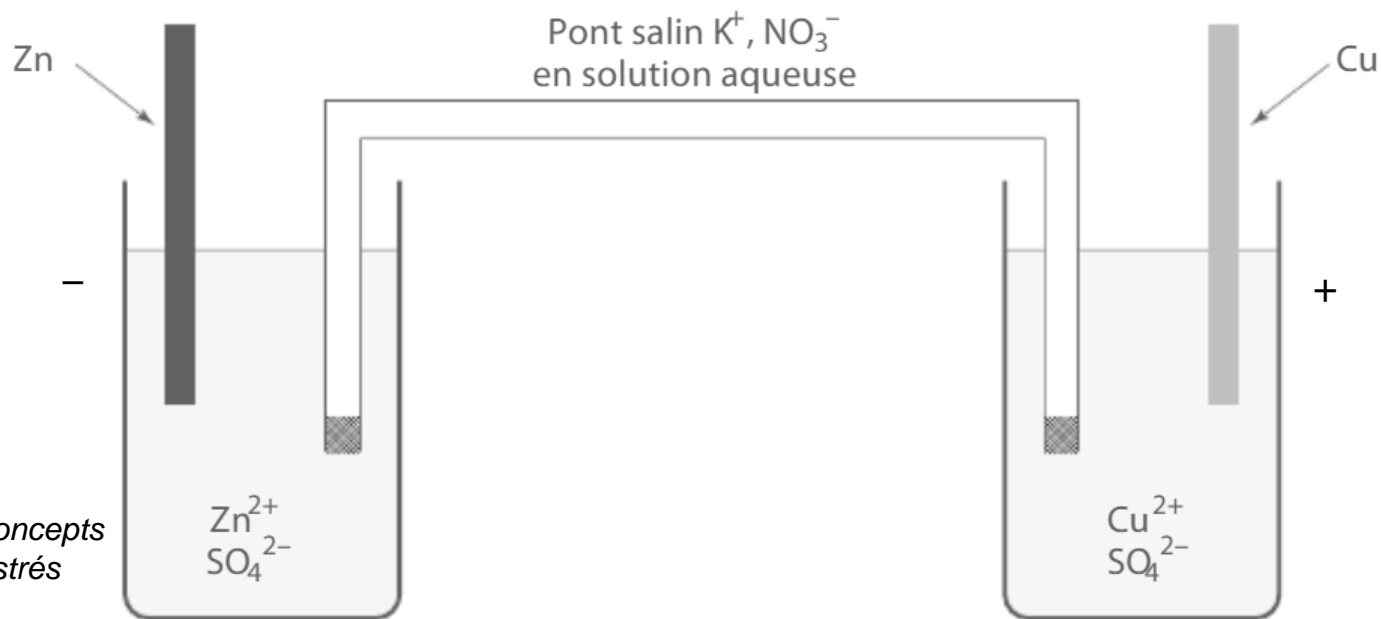


commons.wikimedia.org



# I. Les piles

## B. La pile DANIELL



*Électrochimie : Concepts  
fondamentaux illustrés*

Zn | solution aqueuse de  $ZnSO_4$  | solution aqueuse de  $KNO_3$  | solution aqueuse de  $CuSO_4$  | Cu 5

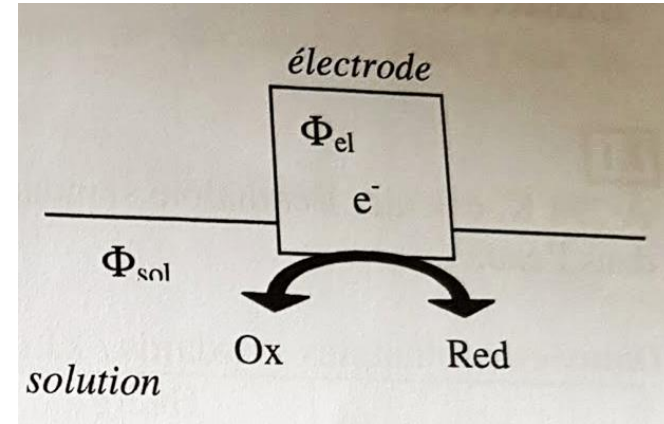
# II. Potentiel d'électrode

## A. Potentiel absolu

$$\Delta\Phi = (\Phi_{\text{él}} - \Phi_{\text{sol}})$$

avec  $nF\Delta\Phi = \mu_{\text{Ox}} + n\mu_{\text{e}^-} - \mu_{\text{red}}$

Électrochimie, Technosup



$\Delta\Phi$  impossible à mesurer exp.  $\rightarrow$  différence de potentiel entre 2 électrodes  $\rightarrow$  potentiel relatif

# II. Potentiel d'électrode

## B. Potentiel relatif

Potentiel d'électrode relatif à une électrode donnée  $\equiv$  force électromotrice (f.e.m.) de la pile :  $f.e.m. = E_c - E_a$

Electrode étudié || électrode standard à hydrogène (ESH)

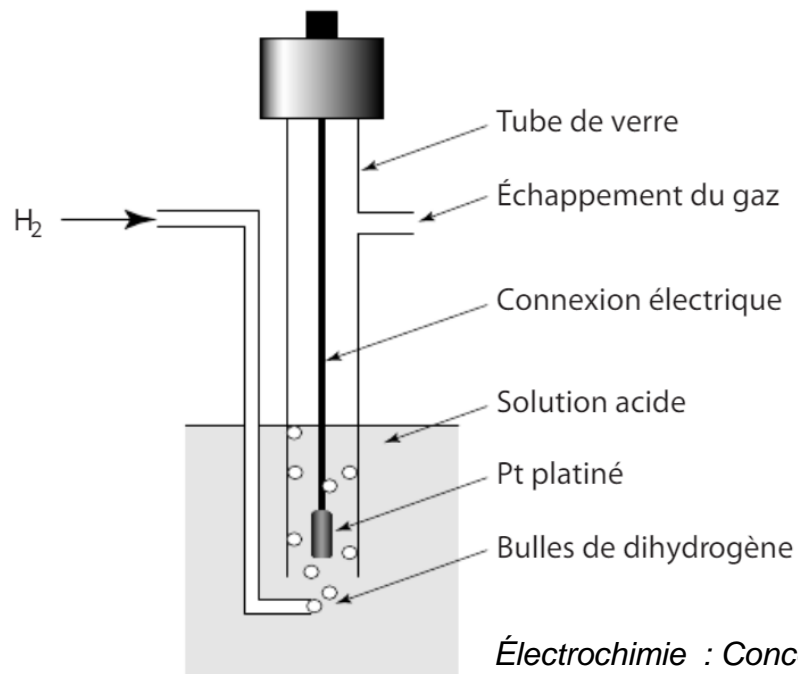
ESH : couple  $H^+/H_2(g)$ . Platine, au contact d'une solution contenant des ions  $H^+(a_{H^+} = 1)$  et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle  $p_{H_2} = 1$  bar.

$$E_{ESH} = 0V \forall T$$

→ virtuelle

# II. Potentiel d'électrode

## C. Les électrodes de référence



ENH

*Électrochimie : Concepts fondamentaux illustrés*



## II. Potentiel d'électrode

### C. Les électrodes de référence

Électrode au calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )

$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{solution aqueuse KCl de concentration } C \mid$

$$E_{\text{ECS}} = + 0,24 \text{ V/ESH}$$

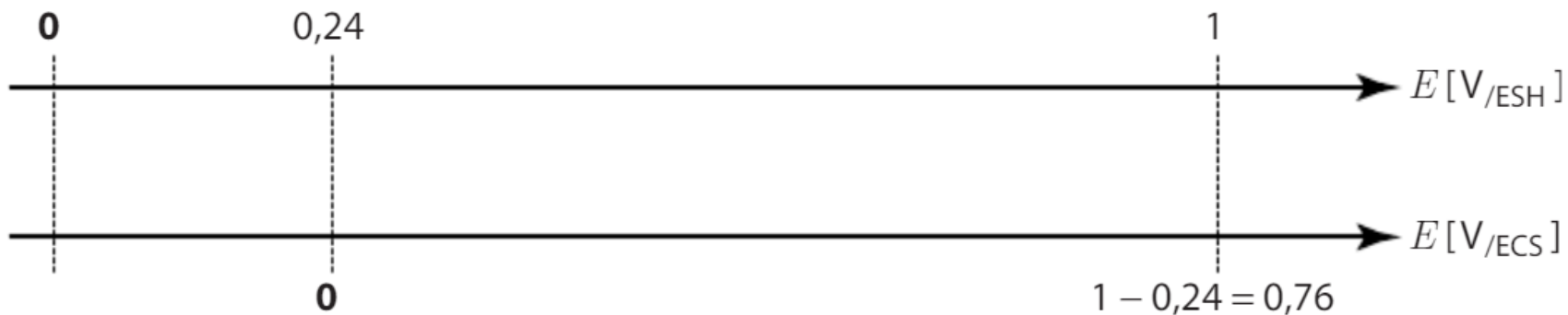
Électrode au chlorure d'argent

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{solution aqueuse KCl de concentration } C \mid$

$$E_{\text{AgCl/Ag}}(\text{KCl}, 3 \text{ mol/L}) = + 0,21 \text{ V/ESH}$$

# II. Potentiel d'électrode

## C. Les électrodes de référence



*Électrochimie : Concepts  
fondamentaux illustrés*

## II. Potentiel d'électrode

### D. Potentiel d'oxydoréduction

Potentiel d'oxydoréduction  $\equiv$  potentiel d'équilibre d'une électrode au contact d'un couple redox donné. En absence de particularités cinétiques liées à l'échange d'électrons à la surface des électrodes, le potentiel d'oxydoréduction sera confondu avec le potentiel relatif d'électrode.

**Equation de Nernst**  $\rightarrow$  expression du potentiel d'oxydoréduction :

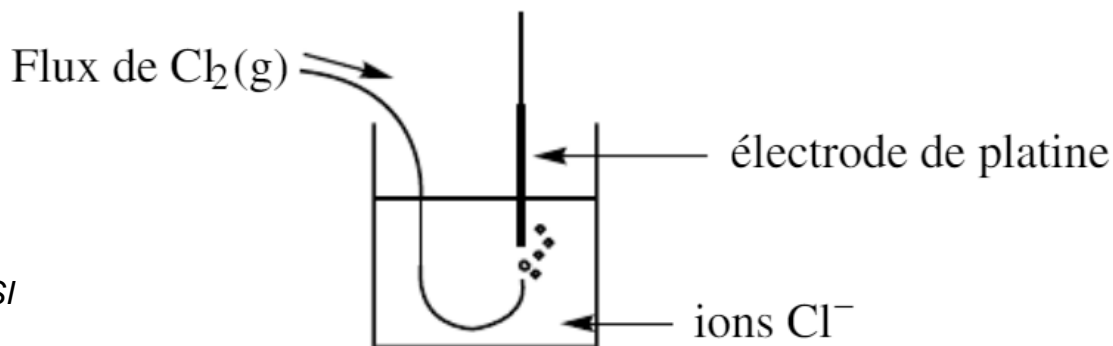
Exemple : électrode de platine au contact du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :

# III. Les différents types d'électrodes

## A. Electrodes de première espèce

Mesure d'un potentiel pour un demi-couple comprenant le métal et un ion soluble ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  par exemple) → électrode indicatrice

Et électrodes à gaz engageant un gaz au contact d'un ion correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz :

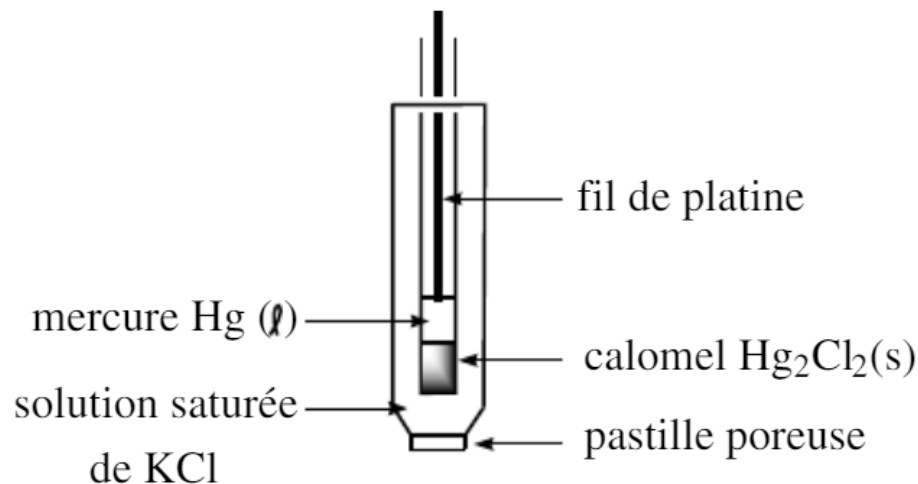


# III. Les différents types d'électrodes

## B. Electrodes de deuxième espèce

métal/composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode/solution contenant l'anion du précipité

Par exemple l'ECS :  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{solution aqueuse KCl de concentration } C \mid$

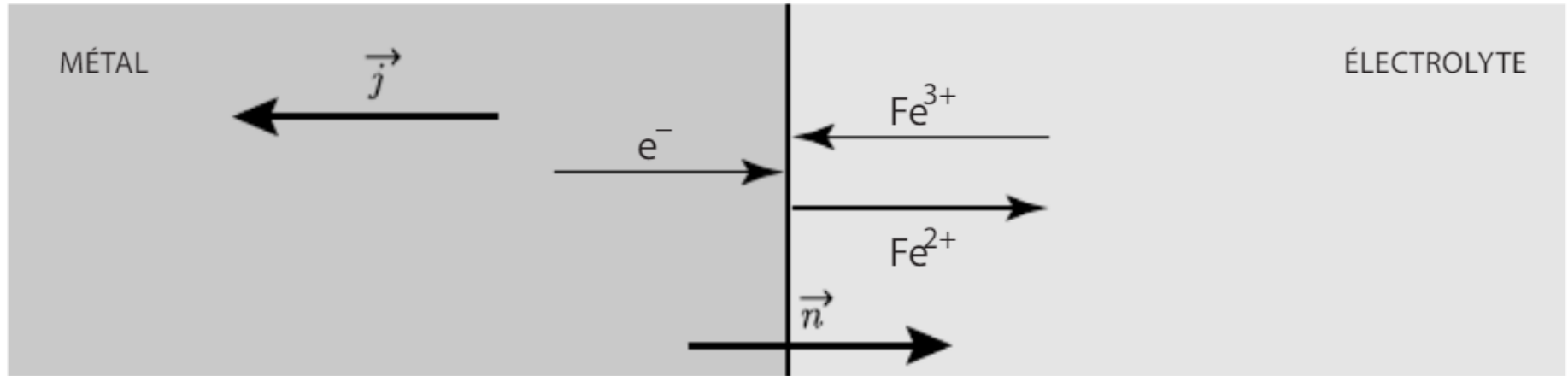


# III. Les différents types d'électrodes

## C. Electrodes de troisième espèce

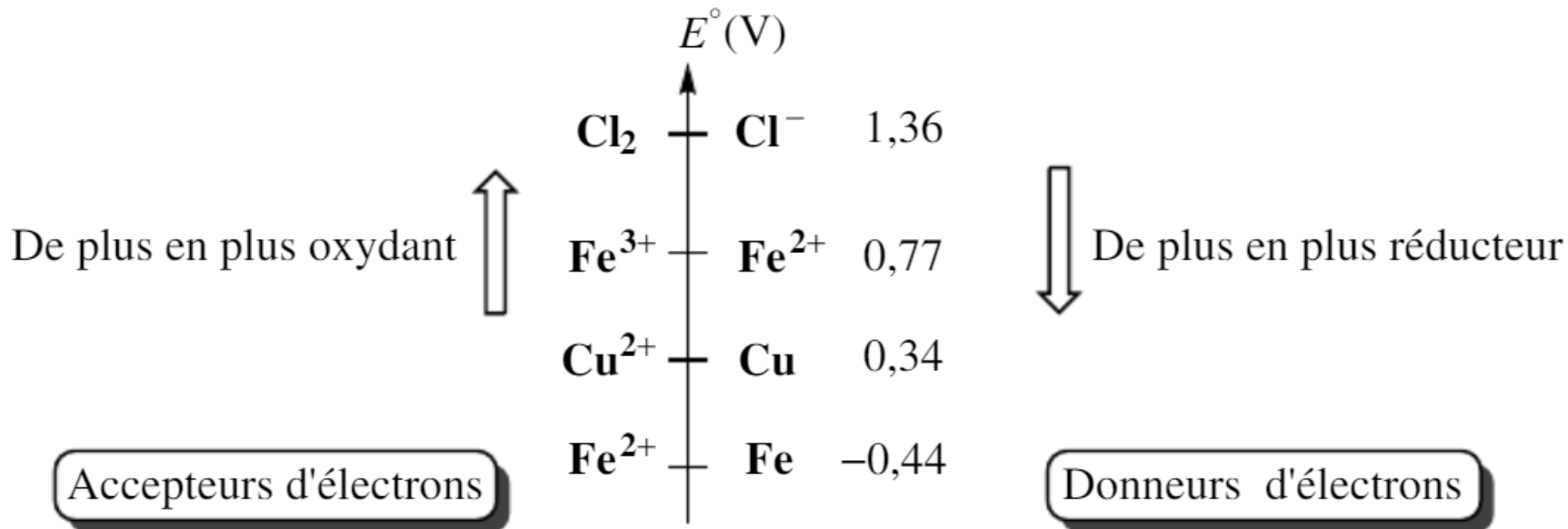


Métal inerte (platine) trempant dans une solution contenant simultanément les formes oxydée et réduite d'un couple oxydant-réducteur.



# IV. Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction rédox à partir des potentiels d'oxydoréduction

## A. Échelle de potentiels standards



# IV. Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction rédox à partir des potentiels d'oxydoréduction

## B. Calcul de $K^\circ$

Méthode

Exemple : Dans un bécher sont introduits à 298 K une solution de nitrate de fer(III) de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de l'argent métallique en excès.

Calculer la constante de la réaction chimique qui se déroule dans le bécher à 298 K

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$



# V. Application aux titrages

On réalise à 298 K le titrage d'une solution (volume  $v_0 = 20,0$  mL) contenant des ions étain(II)  $\text{Sn}^{2+}$  (concentration  $c_0$ ) par une solution d'ions fer(III)  $\text{Fe}^{3+}$  (concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On désire suivre ce titrage par potentiométrie.

- Description du dispositif expérimental
- Réaction de titrage
- Prévion de la courbe d'étalonnage
- Expérimentalement  $v_{\text{éq}} = 20,0$  mL, détermination de  $v_0$

Données à 298 K :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$  V et  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14$  V

# Conclusion

Ce qu'il faut retenir :

- Principe de fonctionnement d'une pile : anode : oxydation, cathode réduction
- Potentiel d'électrode relatif = f.é.m.
- Principe des électrodes de références
- Equation de Nernst
- Les différentes espèces d'électrodes
- Calculer la constante d'équilibre d'une réaction rédox à partir des potentiels d'oxydoréduction
- Prévoir une courbe de titrage par potentiométrie

# Bibliographie

- [1] Fabre, Paul-Louis, Reynes, Olivier, *Électrochimie*, ELLIPSES, “Technosup”, 2013, 283 pages
- [2] Lefrou, Christine, Fabry, Pierre Poignet, Jean-Claude, *Électrochimie : Concepts fondamentaux illustrés*, EDP Sciences, 2013, 400 pages
- [3] Fosset, Bruno, Baudin, Jean-Bernard, Lahitète, Frédéric, *Chimie tout-en-un PCSI*, Dunod, 2016, 1200 pages