



Les potentiels d'électrodes

Activité Dirigée

DOC1/ Potentiels d'électrode et force électromotrice d'une pile

■ Chaque demi-pile est caractérisée par un **potentiel électrique** (en V), le potentiel du pôle positif (noté E^+) étant supérieur au potentiel du pôle négatif (noté E^-).

On ne peut pas mesurer les potentiels E^+ et E^- des électrodes ; on peut simplement mesurer la différence de ces potentiels à l'aide d'un voltmètre placé aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas de courant.

Cette différence de potentiels, notée E , est appelée « f.e.m », force électromotrice :
 $E = E^+ - E^-$

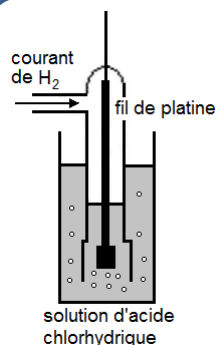
DOC2/ Les conditions standards

■ On dit que l'on travaille dans les conditions standards lorsque :

- Les concentrations des ions valent $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- La température est de 25°C .
- La pression des gaz est de 1 atm ($=1013 \text{ hPa}$, *pression atmosphérique moyenne*).

↳ Dans ces conditions, les potentiels d'électrodes sont notés E^0

Couples OX/RED		Potentiel normal (V)
Pouvoir oxydant croissant ↑	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	1,50
	$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	1,00
	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	0,85
	Ag^+ / Ag	0,80
	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,34
	H^+ / H_2	0
	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	- 0,13
	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	- 0,14
	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	- 0,23
	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	- 0,44
	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	- 0,76
	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	- 1,66
	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	- 2,37
	Na^+ / Na	- 2,71
	Li^+ / Li	- 3,04
↓ Pouvoir réducteur croissant		



DOC3/ L'E.S.H, électrode standard à hydrogène

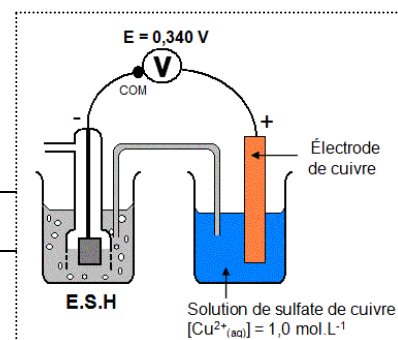
■ Une électrode standard à hydrogène notée **E.S.H** est une demi-pile particulière. Elle met en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$

Elle est constituée d'un fil de platine trempant dans une solution d'acide chlorhydrique (*de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$*); un courant de dihydrogène H_2 (*de pression 1 atm*) arrive au contact avec le fil de platine.

Par convention, le potentiel de l'ESH est nul : $E^0(\text{ESH}) = 0 \text{ V}$

APP1 On réalise les 2 piles ci-dessous (*dans les conditions standards*)

Fem de la pile : $E = 0,34 \text{ V}$

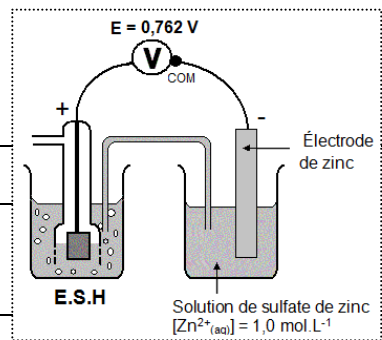


Expression de la fem en fonction des potentiels $E^0(\text{ESH})$ et $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

$E =$

Potentiel standard de l'électrode de cuivre : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

Fem de la pile : $E = 0,76 \text{ V}$



Expression de la fem en fonction des potentiels $E^\circ(\text{ESH})$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

$E =$

Potentiel standard de l'électrode de zinc : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

↳ Si on réalise une pile Daniell (Zinc-cuivre) dans les conditions standards (avec des électrolytes de concentrations 1 mol.L^{-1}) la f.e.m. de la pile sera :

DOC4/ La relation de Nernst

■ Les potentiels d'électrode (donc la f.e.m de la pile) varient suivant la concentration des électrolytes.

↳ Pour déterminer les potentiels d'électrodes dans d'autres conditions que les conditions standards, (donc lorsque les concentrations des ions ne sont pas égales à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), on utilise la relation de Nernst.

Si la demi-équation du couple est : $a \text{ Ox} + n e^- = b \text{ Red}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Si la forme réduite est métallique, on note $[\text{Red}]=1$ ↳ $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log[\text{Ox}]^a$

APP2 Calculer les potentiels d'électrodes pour les couples suivants dans le cas où la concentration des ions est de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour le couple Cu^{2+}/Cu : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$	Pour le couple Zn^{2+}/Zn : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$
Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{ H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = - 1,66 \text{ V}$

↳ Si on réalise une pile Daniell (Zinc-cuivre) avec des électrolytes de concentrations $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, la f.e.m. de la pile sera :