

Séquence 8 **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<sup>+</sup>) étant supérieur au potentiel du pôle négatif (noté E<sup>-</sup>).

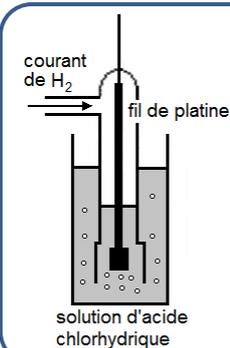
On ne peut pas mesurer les potentiels E<sup>+</sup> et E<sup>-</sup> des électrodes ; on peut simplement mesurer la différence de ces potentiels à l'aide d'un voltmètre placé aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas de courant.

**Cette différence de potentiels, notée E, est appelée « f.e.m », force électromotrice : E = E<sup>+</sup> - E<sup>-</sup>**

Couples OX/RED	Potentiel normal (V)
Au <sup>3+</sup> / Au	1,50
Pt <sup>2+</sup> / Pt	1,00
Hg <sup>2+</sup> / Hg	0,85
Ag <sup>+</sup> / Ag	0,80
Cu <sup>2+</sup> / Cu	0,34
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	0
Pb <sup>2+</sup> / Pb	- 0,13
Sn <sup>2+</sup> / Sn	- 0,14
Ni <sup>2+</sup> / Ni	- 0,23
Fe <sup>2+</sup> / Fe	- 0,44
Zn <sup>2+</sup> / Zn	- 0,76
Al <sup>3+</sup> / Al	- 1,66
Mg <sup>2+</sup> / Mg	- 2,37
Na <sup>+</sup> / Na	- 2,71
Li <sup>+</sup> / Li	- 3,04

**DOC2/ Les conditions standards**

- On dit que l'on travaille dans les conditions standards lorsque :
    - Les concentrations des ions valent 1,0 mol.L<sup>-1</sup>.
    - La température est de 25°C.
    - La pression des gaz est de 1 atm (=1013 hPa, pression atmosphérique moyenne).
- ↳ Dans ces conditions, les potentiels d'électrodes sont notés E<sup>0</sup>



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

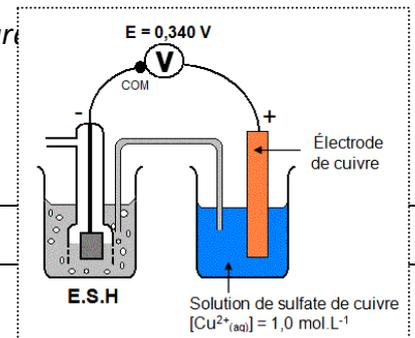
■ Une électrode standard à hydrogène notée **E.S.H** est une demi-pile particulière. Elle met en jeu le couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>

Elle est constituée d'un fil de platine trempant dans une solution d'acide chlorhydrique (de concentration 1,0 mol.L<sup>-1</sup>); un courant de dihydrogène H<sub>2</sub> (de pression 1 atm) arrive au contact avec le fil de platine.

**Par convention, le potentiel de l'ESH est nul : E<sup>0</sup>(ESH) = 0 V**

**AP1/** On réalise les 2 piles ci-dessous (dans les conditions standards)

Fem de la pile : E = 0,34 V



Expression de la fem en fonction des potentiels E<sup>0</sup>(ESH) et E<sup>0</sup>(Cu<sup>2+</sup>/Cu)

E =

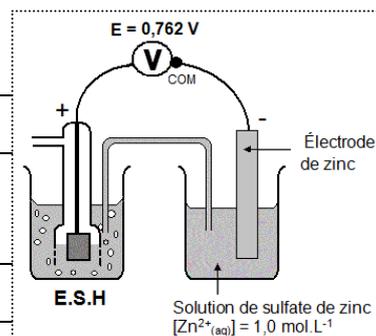
Potentiel standard de l'électrode de cuivre : E<sup>0</sup>(Cu<sup>2+</sup>/Cu)

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  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) 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  $[\text{Red}]=1$  ↳  $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log[\text{Ox}]^a$

AP2/

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 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$	Pour le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$
Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ : $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{ H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = - 1,66 \text{ V}$

↳ 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 : .....