

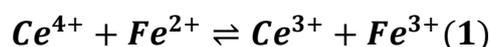
***CHAPITRE I : INTRODUCTION  
AUX MÉTHODES D'ANALYSES  
ÉLECTROCHIMIQUES***

# *Chapitre I : Introduction aux méthodes d'analyses électrochimiques*

Nombreuses sont les méthodes analytiques qui mettent en jeu des réactions d'oxydo-réduction. Ces méthodes, comprennent notamment les titrages d'oxydo-réduction, la potentiométrie, la coulométrie, l'électrogravimétrie et la voltampérométrie. Les notions fondamentales d'électrochimie requises pour comprendre les théories sous-jacentes sont développées dans ce chapitre et le suivant.

## **1. LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION**

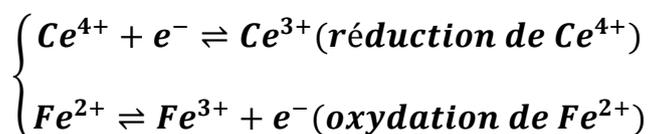
Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction où des électrons sont transférés d'un réactif à un autre. Un exemple en est fourni par l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  par les ions  $Ce^{4+}$ , un processus qui déplace fortement vers la droite l'équilibre



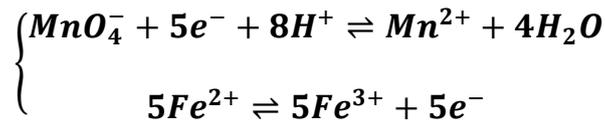
L'ion  $Ce^{4+}$  capte un des électrons du  $Fe^{2+}$  pour former  $Ce^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ . Une substance telle que  $Ce^{4+}$ , qui a une forte affinité pour les électrons et qui a donc tendance à les prendre à d'autres substances, est appelée un agent oxydant, ou oxydant.

Un agent réducteur, ou réducteur, est une espèce qui, tout comme  $Fe^{2+}$ , cède facilement des électrons à une autre espèce. Dans la **réaction (15-1)**,  $Fe^{2+}$  est oxydé par  $Ce^{4+}$  et  $Ce^{4+}$  est réduit par  $Fe^{2+}$ .

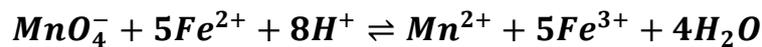
On peut décomposer toute réaction d'oxydo-réduction en deux demi-réactions qui montrent clairement quelle espèce gagne des électrons et quelle espèce en perd. C'est ainsi que l'équation 1 peut être considérée comme la somme des deux demi-réactions



Pour équilibrer ces demi-réactions, les règles à respecter sont les mêmes que pour les autres types de réaction : la charge nette et le nombre d'atomes de chaque élément doivent être égaux des deux côtés de l'équation. Prenons pour exemple l'oxydation de  $Fe^{2+}$  par  $MnO_4^-$ . Les demi-réactions peuvent s'écrire



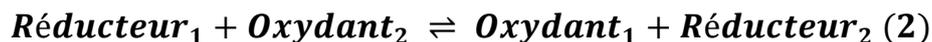
Dans les deux cas, la charge nette du membre de gauche est égale à celle du membre de droite. Si on a multiplié la deuxième demi-réaction par 5, c'est afin que le nombre d'électrons perdus par  $Fe^{2+}$  soit égal au nombre d'électrons gagné par  $MnO_4^-$ . On obtient finalement l'équation ionique nette correctement équilibrée de la réaction globale en additionnant les deux demi-réactions :



### 1.1 Comparaison entre les réactions d'oxydo-réduction et les réactions acido-basiques

Les réactions d'oxydo-réduction présentent des analogies avec les réactions acido-basiques si on les considère dans l'optique du concept de Brönsted-Lowry, Les deux types de réaction impliquent chacune le transfert, du donneur vers l'accepteur, d'une ou de plusieurs particules chargées, celles-ci étant des électrons dans le cas des oxydo-réductions et des protons dans celui des réactions acido-basiques.

Lorsqu'un acide libère un proton, il devient une base conjuguée capable d'en accepter un. Par analogie, lorsqu'un réducteur donne un (ou des) électron(s), il devient un oxydant susceptible d'en accepter un ou plusieurs, Il peut dès lors être considéré comme un oxydant conjugué. Les réactions d'oxydo-réduction peuvent impliquer le transfert simultané de plusieurs électrons, contrairement aux réactions acido-basiques où l'acide ne cède ses protons qu'un par un. Par ailleurs, un réducteur donné peut être conjugué à plusieurs oxydants et réciproquement. Par conséquent, on doit définir explicitement les partenaires des couples réducteur1-oxydant, conjugués (que l'on appelle plus usuellement couples rédox). L'équation représentative de toute réaction d'oxydo-réduction prend ainsi la forme générale

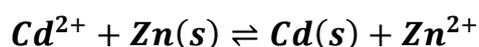
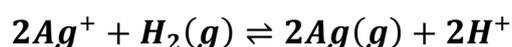
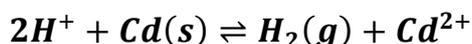


La forme oxydante du couple 2 accepte des électrons du réducteur du couple 1 pour devenir la forme réduite du couple 2. Simultanément, le réducteur<sub>1</sub> en donnant des électrons, devient la forme oxydée 1. Si l'on sait par l'expérience que l'équilibre de l'équation 2 est en faveur du membre de droite, on peut dire que l'oxydant<sub>2</sub> est un

meilleur accepteur d'électrons (donc plus oxydant) que l'oxydant<sub>1</sub> et que le réducteur<sub>1</sub> est un donneur d'électrons plus efficace (donc plus réducteur) que le réducteur<sub>2</sub>.

### EXEMPLE 1

Sachant que les réactions suivantes évoluent spontanément vers la droite :



que peut-on déduire concernant le pouvoir respectif des espèces  $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  en tant qu'agents oxydants ?

La deuxième réaction établit qu'en tant qu'oxydant  $Ag^+$  est plus efficace que  $H^+$  ; la première réaction montre que  $H^+$  est sous ce rapport plus puissant que  $Cd^{2+}$ , Enfin, la troisième réaction indique que  $Cd^{2+}$  l'emporte sur  $Zn^{2+}$ . Les pouvoirs oxydants décroissent donc selon la séquence  $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ .

### 1.2 L'oxydo-réduction directe et indirecte

La réaction suivante, prise à titre d'exemple, procède spontanément de gauche à droite



L'oxydant  $Ag^+$  est réduit à l'état métallique et, simultanément, du cuivre se dissout. Cette réaction peut être menée de deux manières différentes, qui sont successivement décrites.

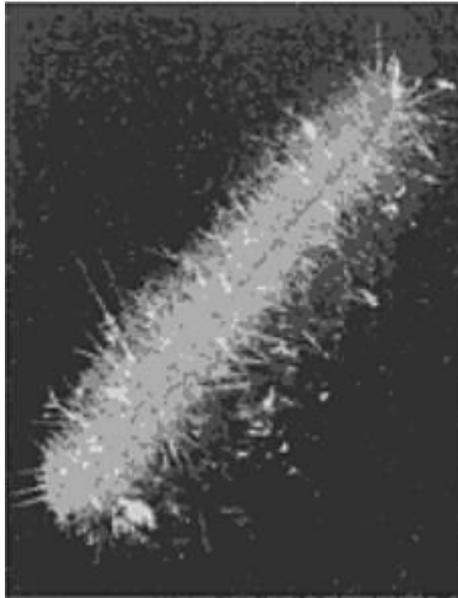


Figure 1 : photographie d'une dendrite électrolytique d'argent (en anglais *silver tree*)

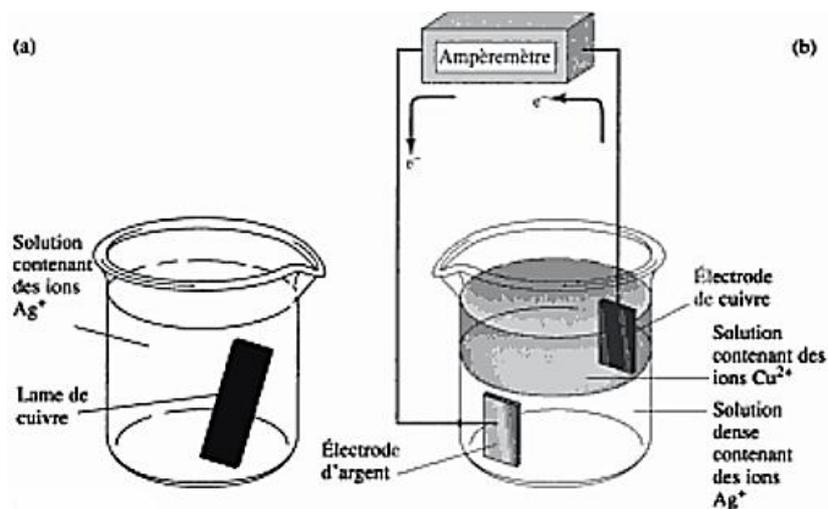


Figure 2 : comparaison entre la voie directe et indirecte

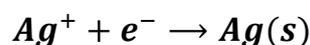
### *Voie directe*

Les ions  $Ag^+$  sont mis en présence d'une lame de cuivre (figure 2a). À mesure que la réaction 3 se poursuit, la lame s'alourdit (formation de  $2Ag$  aux dépens de  $1Cu$ ). On observe que l'augmentation de masse, d'abord rapide, décroît progressivement et finit par s'annuler. Le système a alors atteint son état d'équilibre et cesse d'évoluer.

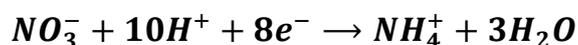
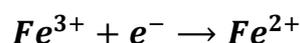
### *Voie indirecte*

$Ag^+$  et  $Cu$  ne sont plus en contact (figure 2b). À cet effet, on verse dans le fond d'un bécher une solution très dense d'ions  $Ag^+$  que l'on met en présence d'une lamelle d'argent. Au-dessus de cette solution, on place une solution qui contient des ions  $Cu^{2+}$  et une lamelle de cuivre. Rien ne se passe dans la cellule ainsi constituée, puisque que les deux réactifs sont physiquement séparés l'un de l'autre.

Si l'on réunit à présent les lamelles de cuivre et d'argent en les connectant à un ampèremètre, l'instrument indique qu'il y a passage de courant dans un sens tel que les électrons se déplacent du cuivre vers l'argent, dont le potentiel est par conséquent plus positif que celui du cuivre. Les électrons fournis au fil d'argent n'ont d'autre ressource que de réagir selon la demi-réaction



La lamelle d'argent constitue ce qu'on appelle une électrode. Plus spécifiquement, l'électrode d'argent est dans ce cas une cathode où se déroule un processus de réduction (les électrons vont vers la solution). D'autres réactions cathodiques ou de réduction sont

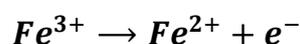


Dans ces deux derniers cas, on utilise une électrode dite inerte, ou inattaquable, telle que le platine. Notez que, dans la dernière réaction, ce sont des anions qui sont réduits à la cathode : il n'y a donc aucun lien entre la charge portée par l'ion et le sens de la réaction à laquelle il participe.

Les électrons consommés à l'électrode d'argent sont produits par l'oxydation du cuivre selon la demi-réaction



Le cuivre constitue l'anode. Ainsi, à l'inverse des réactions cathodiques qui consomment des électrons, les réactions anodiques en produisent. À titre d'exemple, citons réactions qui peuvent s'effectuer sur une électrode de platine.



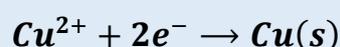
Les électrons injectés par l'anode de cuivre dans le circuit extérieur ne peuvent s'accumuler et sont donc mis à la disposition de la cathode d'argent qui les consomme quantitativement. Le processus global peut donc se décomposer très simplement en couplant les deux demi-réactions de telle sorte que les électrons en disparaissent. On retrouve ainsi l'équation 3 représentative de la réaction d'oxydo-réduction. À mesure que le temps s'écoule, le courant décroît et finit par s'annuler. À ce moment, l'équilibre est atteint : réactifs et produits présentent des valeurs qui vérifient la constante d'équilibre de la réaction 3.

La comparaison entre les voies directe et indirecte met en évidence un fait fondamental : c'est la même réaction qui procède dans les deux cas et l'état final est déterminé par la même constante d'équilibre. On conçoit que la voie indirecte, qui permet de décomposer la réaction globale en ses deux demi-réactions, puisse constituer une source très riche d'informations détaillées sur les réactions d'oxydo-réduction (valeurs d'équilibre, cinétique, influence de facteurs tels que concentration et température, etc...) A cet effet, il convient d'abandonner la cellule simplifiée que nous avons examinée (elle s'altère avec le temps par homogénéisation progressive), Il importe d'introduire les nouveaux paramètres de nature électrique qu'il faudra utiliser et de spécifier comment les mesurer correctement, sans qu'il y ait la moindre ambiguïté sur leur valeur et sur leur signe.

#### **ENCADRÉ**

##### ***La pile à densité de Daniell***

La pile à densité de Daniell fut l'une des premières cellules galvaniques qui ait trouvé une vaste utilisation pratique. Elle fut employée au milieu du 19<sup>e</sup> siècle comme source de courant continu dans les réseaux télégraphiques. Comme le montre la figure 3, la cathode en est une plaque de cuivre immergée dans une solution saturée de sulfate de cuivre, Une solution beaucoup moins dense de sulfate de zinc dilué est délicatement versée par-dessus, et une électrode massive en zinc y est plongée. Les deux demi-réactions d'électrode sont



Cette pile développe 1.18V, une tension que diminue progressivement le temps au cours d'utilisation.

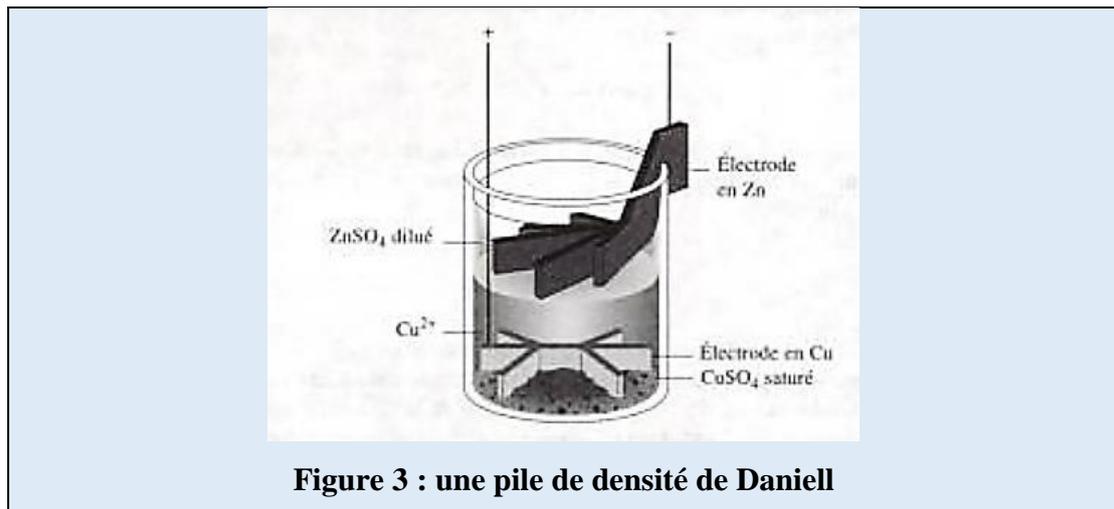


Figure 3 : une pile de densité de Daniell

## 2. Cellules électrochimiques

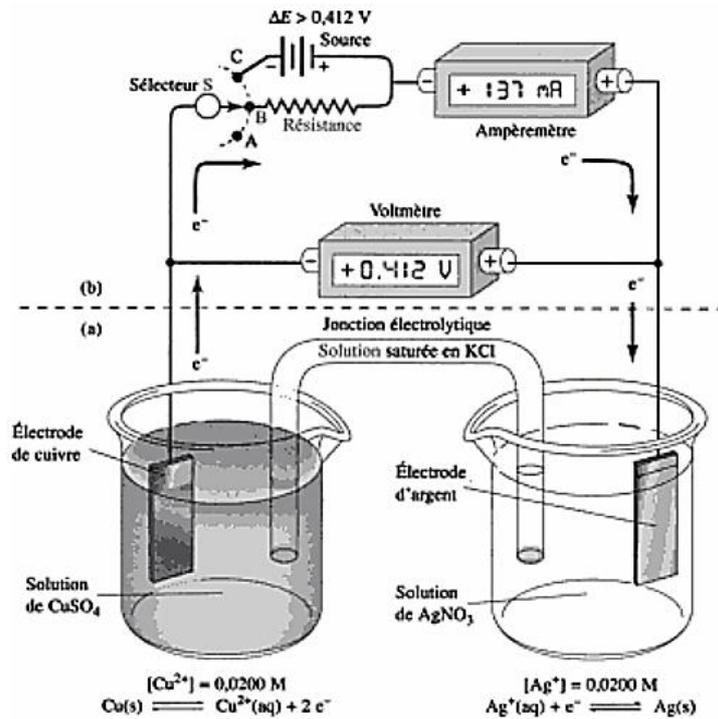
### 2.1 Description

La cellule électrochimique proprement dite s'organise autour de deux électrodes immergées dans des solutions conductrices (figure 4a). Dans la plupart des cas étudiés, les électrolytes entourant chacune des électrodes sont différents et doivent être efficacement séparés pour éviter toute réaction directe, mais sans être pour autant isolés électriquement. À cet effet, on intercale entre les deux solutions "une jonction électrolytique" qui fait office de liaison. La conduction d'électricité d'un compartiment à l'autre est assurée par le déplacement des charges électriques que constituent les cations et les anions présents dans la jonction.

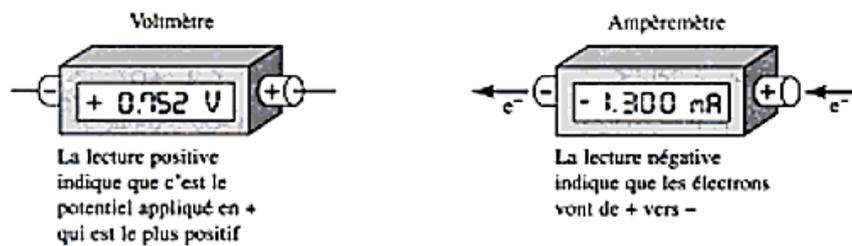
### 2.2 Modes opérationnels d'une cellule électrochimique

Le fonctionnement de toute cellule s'exprime en termes de potentiels et de courants. Ces deux paramètres possèdent un signe (+ ou -) et il est essentiel de définir comment les mesurer correctement.

Le *voltmètre* mesure la différence de potentiel (ou tension) appliquée entre ses deux bornes sans en perturber la valeur, car il possède une résistance interne pratiquement infinie et ne consomme aucun courant appréciable. L'instrument possède sa propre polarité (*borne - et borne +*) et le signal qu'il affiche en présente également une. La lecture correcte s'effectue en notant que la valeur affichée est positive si le potentiel appliqué à la borne + est le plus positif. On se dispense parfois de préciser sur les figures la polarité des deux bornes ; il est alors implicite que la borne positive se trouve à droite. Dans l'exemple de la figure 5, le signe affiché indique que le potentiel imposé à droite est supérieur à celui de gauche. C'est-à-dire plus positif.



**Figure 4 : une cellule électrochimique couplée à un circuit extérieur permettant de fonctionner. Position de sélecteur S-A : courant nul, S-B : pile, S-C : électrolyse. Illustration du mode « Pile ».**



**Figure 5 : comment lire correctement un instrument de mesure électrique**

L'ampèremètre, ou galvanomètre, est un mesureur de courant non perturbant (sa résistance interne est pratiquement nulle) qui possède lui aussi des bornes (+ et -). La lecture d'une valeur positive signifie que l'instrument est traversé par un courant qui le parcourt intérieurement de sa borne d'entrée + à sa borne de sortie -, Le mouvement des électrons s'opère donc en sens inverse (de - → +). La figure 5 illustre l'affichage d'une valeur négative. On en déduit que le courant se dirige vers la droite et que le flux des électrons s'opère par conséquent en sens inverse. Tout comme pour le voltmètre, l'absence de spécification signifie que la borne positive est à droite.

**Les trois modes de fonctionnement d'une cellule électrochimique.**

Ces modes sont entièrement déterminés par les caractéristiques du circuit extérieur que l'on sélectionne par le contacteur S (figure 4b).

Circuit ouvert (courant nul) Le sélecteur est en position S-A. Les électrodes ne sont pas connectées, le circuit est dit ouvert, et il ne circule aucun courant. Il n'existe donc ni cathode, ni anode. Toutefois, on tolère souvent ces appellations en considérant fictivement que la cellule fonctionne comme pile. La différence de potentiel développée par la cellule (soit ici  $E_{Ag} - E_{Cu}$ ) constitue sa tension. Cette tension doit nécessairement être rapportée à l'une des deux électrodes (la référence est ici **Cu**) pour qu'on puisse lui assigner un signe. La tension de cellule se mesure en utilisant un voltmètre de résistance interne infinie, dont la borne négative est connectée à l'électrode prise comme référence.

Plus exactement, cette tension est égale à la différence entre les potentiels absolus des deux demi-cellules (ou potentiels absolus d'électrode), rapportés au cœur de la solution. Bien qu'on n'ait aucune possibilité d'accéder aux valeurs de tels potentiels absolus (voir encadré 15-3), on peut aisément en déterminer les valeurs relatives, C'est ainsi que si l'on remplace la demi-cellule **Ag** par une électrode de palladium immergée dans une solution de sulfate de palladium, le voltmètre indique quelque 0,2 V de plus. Puisque la demi-cellule opposée (**Cu**) est restée inchangée, il est évident que le potentiel de la nouvelle demi-cellule se situe à +0.2 V de celle impliquant l'argent. Cette méthode de substitution peut être utilisée pour n'importe quelle autre demi-cellule, que l'on peut donc caractériser par son potentiel relatif propre. Une échelle de potentiels relatifs peut ainsi être établie.

La caractéristique capitale des tensions à courant nul réside dans le fait qu'elles reflètent le couplage de deux demi-réactions qui sont chacune à leur équilibre thermodynamique, en l'absence de toute perturbation d'origine extérieure.

La mesure de telles tensions est à la base des diverses méthodes analytiques dites potentiométriques.

#### **ENCADRÉ**

##### ***Pourquoi ne peut-on pas mesurer les potentiels absolus d'électrode ?***

Bien qu'il ne soit pas difficile de mesurer le potentiel relatif d'une demi-cellule, il est impossible de déterminer son potentiel absolu parce que les appareils de mesure ne peuvent mesurer que des différences de potentiel.

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, on lui connecte une des bornes d'un voltmètre. L'autre borne doit être nécessairement mise en contact électrique avec la solution par l'intermédiaire d'un autre fil conducteur pour boucler le circuit. Ce deuxième contact implique inévitablement la création d'une nouvelle interface solide-solution qui se comporte comme une deuxième demi-cellule à laquelle est associé un potentiel distinct. Dès lors, ce qui est mesuré n'est pas un potentiel absolu de demi-cellule, mais bien la différence entre le potentiel de la demi-cellule étudiée et le potentiel de la demi-cellule créée par le nouveau contact entre le fil et la solution.

L'impossibilité de mesurer les potentiels absolus de demi-cellule ne présente aucun inconvénient pratique parce que les potentiels relatifs de demi-cellule sont tout aussi utiles, à la condition d'être tous rapportés à une même demi-cellule de référence. De tels potentiels relatifs se combinent aisément et permettent d'évaluer les tensions de cellule. On peut aussi les utiliser pour calculer des constantes d'équilibre et pour construire des courbes théoriques de titrage.

**Mode galvanique (pile) :** Le contacteur de la figure 4 est placé en position S-B. Le voltmètre est shunté par un circuit extérieur qui permet à la cellule électrochimique d'y débiter spontanément du courant aux dépens de ses propres réactifs. Elle fonctionne des lors comme pile (on l'appelle aussi cellule galvanique ou voltaïque). Le shunt peut être de nature très variée (résistance ohmique, moteur électrique, ampoule d'éclairage, ...) sa fonction étant toujours de consommer l'énergie électrique en la transformant (chaleur, énergie mécanique, lumière,...).

On intercale un galvanomètre en série dans le circuit afin de mesurer la valeur et le signe du courant. On constate que la tension et le courant présentent la même polarité. Les électrons produits à l'anode de cuivre circulent de gauche à droite en empruntant le circuit extérieur. Arrivés à la cathode d'argent, ils y réduisent les ions  $Ag^+$  présents en solution. Par rapport à sa configuration « circuit ouvert » la cellule conserve donc la même polarité, quoique la valeur absolue de sa tension puisse quelque peu décroître, et ce d'autant plus que la demande en courant (contrôlée par la résistance R) est grande. Un cas extrême de fonctionnement galvanique est réalisé par le court-circuit. Le courant est alors maximal et la pile évolue le plus rapidement possible vers son équilibre global final. Lorsque cet état est atteint, et pour des volumes égaux de solution dans les deux

compartiments, on observe que la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  est passée de  $0.0200\text{ M}$  à  $0,0300\text{ M}$ , alors que celle des ions  $\text{Ag}^+$  est tombée à environ  $2,7 \times 10^{-9}\text{ M}$ .

Il convient d'insister sur le fait que courants et potentiels ne sont pas corrélés. Le potentiel indique le niveau énergétique de la demi-réaction (information qualitative qui permet de l'identifier), tandis que le courant exprime dans quels sens et avec quelle vitesse elle procède (données d'ordre quantitatif).

**Régime d'électrolyse** : On sélectionne la position S-C du contacteur. Le fonctionnement de la cellule est dès lors inversé par rapport au cas précédent. On a en effet inséré dans le circuit extérieur une source de tension suffisamment élevée (batterie, dynamo, ...) pour qu'elle impose sa loi à la cellule. La cellule est ainsi contrainte d'accepter l'énergie électrique qui lui est fournie, et elle accroît par conséquent ses réserves en réactif (processus d'accumulation). Le galvanomètre indique alors que le flux d'électrons s'est inversé ( $I < 0$ ). Ce retournement du courant fait de la cathode du régime galvanique une anode, et réciproquement. Ceci entraîne l'inversion des deux demi-réactions et de la réaction globale. Toutefois, le voltmètre continue à afficher le même signe, avec une valeur absolue sensiblement inchangée (d'autant plus divergente que la cellule électrochimique est sous-dimensionnée par rapport à la source extérieure). La tension de la cellule ne dépend donc pas de la polarité du courant.

La comparaison des trois modes opérationnels montre qu'ils diffèrent essentiellement par la polarité du courant (nulle, positive ou négative selon le cas). Par contre, le signe de la différence de potentiel aux bornes de la cellule (sa tension) reste inchangé. Un exemple concret, tiré du quotidien, en fournit la démonstration évidente. Considérons une batterie d'automobile de 12 V. Si la voiture est remise et que rien n'y fonctionne, cette batterie constitue une cellule à courant nul.

L'allumage des phares la transforme en cellule galvanique, Si l'on se borne à faire tourner la génératrice, on passe en régime d'électrolyse. L'insertion d'un voltmètre aux bornes de cette batterie démontrera sans équivoque que la polarité reste identique dans les trois cas envisagés.

Signalons toutefois qu'il existe des méthodes électrochimiques où l'on réalise des conditions d'électrolyse extrêmes telles que la polarité de la cellule électrochimique se trouve totalement contrôlée par celle de la source extérieure et est par conséquent

susceptible de changer de signe. De telles situations sont décrites aux chapitres 20 et 21.

### 2.3 Le transport de courant dans les cellules électrochimiques

Trois mécanismes distincts sont impliqués :

1. Dans tout le circuit extérieur, électrodes comprises, le courant est exclusivement assuré par le déplacement des électrons.
2. Dans l'électrolyte des deux compartiments et de la jonction, l'électricité est transportée par les cations et les anions qui migrent en sens inverse les uns des autres.
3. À la surface même des électrodes s'opèrent des processus de transfert électronique entre les électrons et les réactifs impliqués (processus de réduction et d'oxydation).

La cellule de la figure 4 est dite réversible, car l'inversion du courant n'a d'autre effet que de retourner le sens de la réaction électrochimique, qui met toujours en jeu les mêmes partenaires. Dans une cellule irréversible, la modification du sens du courant provoque une demi-réaction totalement différente à l'une ou aux deux électrodes.

### 2.4 Les chaînes électrochimiques

L'usage s'est établi de schématiser la cellule électrochimique par une série de symboles disposés sur une seule ligne typographique. C'est ainsi que la cellule de la figure 4, lorsqu'elle fonctionne en pile, se représente par la chaîne électrochimique suivante :



Une convention arbitraire impose de placer systématiquement l'anode à gauche. La primauté est ainsi accordée au courant plutôt qu'au potentiel. Chaque barre verticale représente une interface, c'est-à-dire la jonction entre deux phases où s'établit une différence de potentiel. La première barre verticale indique qu'il existe une différence de potentiel à l'interface entre l'électrode de cuivre et la solution de sulfate de cuivre. La double barre verticale représente les interfaces présentes aux deux extrémités du pont électrolytique. A chacune de ces interfaces apparaît un potentiel de jonction liquide qui résulte de la différence des vitesses de déplacement des ions de la demi-cellule et du pont électrolytique. Un potentiel de jonction liquide peut valoir plusieurs dizaines de millivolts, mais les potentiels de jonction pris aux deux extrémités du pont ont tendance à s'annuler. La résultante globale ne dépasse généralement pas quelques

millivolts. Dans ce chapitre, nous négligerons systématiquement la contribution des potentiels de jonction liquide à la différence de potentiel totale de la cellule.

La pile considérée peut être également écrite comme suit :



On fait figurer ici les composés utilisés lors de la confection de la pile plutôt que les espèces actives.

Lorsqu'elle fonctionne en régime d'électrolyse, la cellule doit être représentée par



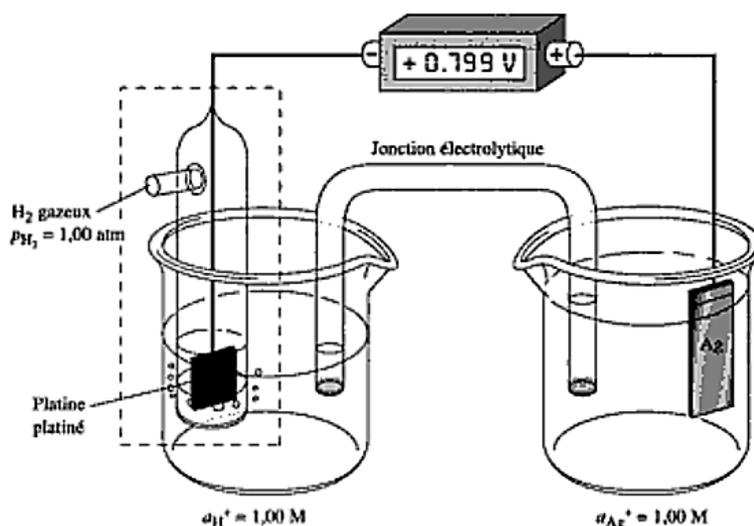
En plaçant la demi-cellule d'argent à gauche, on indique que l'argent constitue l'anode. La convention d'écriture des chaînes électrochimiques entraîne ainsi un corollaire important : si l'anode (placée en tête de chaîne) possède un potentiel plus positif que la cathode, on a affaire à une cellule d'électrolyse. Dans le cas inverse, il s'agit d'une pile (ou, par extension arbitraire, d'une cellule à courant nul).

### **3. LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION**

Cette section explique comment s'est établie une échelle rationnelle des potentiels d'électrode et comment ces potentiels peuvent se définir rigoureusement en fonction de la composition du milieu.

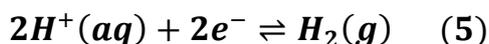
#### **3.1 L'électrode standard à hydrogène**

Pour que les valeurs des potentiels relatifs d'électrode soient compatibles entre elles et susceptibles d'applications utiles, il faut s'accorder sur le choix d'une demi-cellule de référence qui soit universellement adoptée. Cette électrode doit être réversible, facile à construire et se comporter de manière parfaitement reproductible. L'électrode standard à hydrogène remplit de telles conditions et a été ainsi promue comme l'électrode de référence universelle. C'est une électrode à gaz typique.



**Figure 6 : une électrode standard d'hydrogène (encadré) utilisée pour la mesure du potentiel standard d'oxydo-réduction de la demi-réaction  $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$**

La partie gauche de la figure 6 représente une électrode standard à hydrogène. Le conducteur métallique est une plaque de platine qui a été préalablement *platinée*, c'est-à-dire recouverte de platine finement divisé (*noir de platine*) afin d'en augmenter considérablement la surface active. Cette électrode est immergée dans une solution aqueuse acide dont le pH est connu et constant. La solution est saturée par l'hydrogène que l'on fait barboter à pression connue et constante à la surface de l'électrode. Le platine ne participe pas en tant que tel à la réaction électrochimique et ne sert que de site de transfert des électrons, La demi-réaction

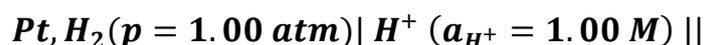


est à l'origine du potentiel, qui dépend de la température et des activités de  $H^+$  et de  $H_2$  en solution, l'activité de  $H_2$ , étant elle-même liée à la pression du gaz saturant.

Une telle électrode est réversible et se comporte dans une pile comme anode ou cathode selon la demi-cellule à laquelle elle est couplée. L'hydrogène est oxydé en ions  $H^+$  lorsque l'électrode fonctionne comme anode. Inversement, lorsqu'elle sert de cathode, l'ion  $H^+$  est réduit en hydrogène. Le plus souvent, elle fonctionne à courant nul, de manière à mieux préserver son potentiel.

L'électrode standard à hydrogène (ESH) se définit par sa composition particulière : l'activité des ions  $H^+$  est unitaire et la pression partielle du gaz est de 1 atm.

Il y correspond la demi-chaine



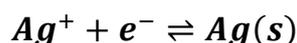
Par convention, le potentiel de l'électrode standard d'hydrogène est égal à 0,000 V à toute température. Il résulte de cette définition que la tension de toute cellule électrochimique constituée d'une électrode standard à hydrogène couplée à une autre électrode est donnée par le potentiel de cette dernière, en valeur et en signe.

En pratique de laboratoire, on utilise d'autres électrodes de référence d'un emploi plus commode.

### 3.2 Définition du potentiel d'électrode (ou d'oxydo-réduction) et du potentiel standard d'électrode

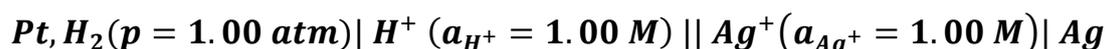
Le potentiel d'électrode, ou potentiel d'oxydo-réduction, est celui qu'affiche le voltmètre, si l'on raccorde l'électrode étudiée d sa borne positive et l'électrode standard à hydrogène d sa borne négative. Ce potentiel d'électrode (qu'il serait formellement plus correct de nommer "potentiel d'électrode relatif") est en fait la tension présentée par une cellule complète comprenant une électrode de référence rigoureusement définie.

Le potentiel *standard* d'électrode,  $E^\circ$ , d'une demi-réaction est défini comme celui qui s'établit lorsque les activités de tous les réactifs et produits sont unitaires. La cellule de la figure 6 illustre comment se définit le potentiel standard d'électrode pour la demi-réaction

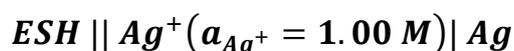


Dans ce cas, la demi-cellule de droite est constituée d'une lamelle d'argent pur plongeant dans une solution dont l'activité en ion  $Ag^+$  vaut 1,00 M ; la demi-cellule de gauche est l'électrode standard à hydrogène.

Une telle cellule a pour chaine



Ou encoure



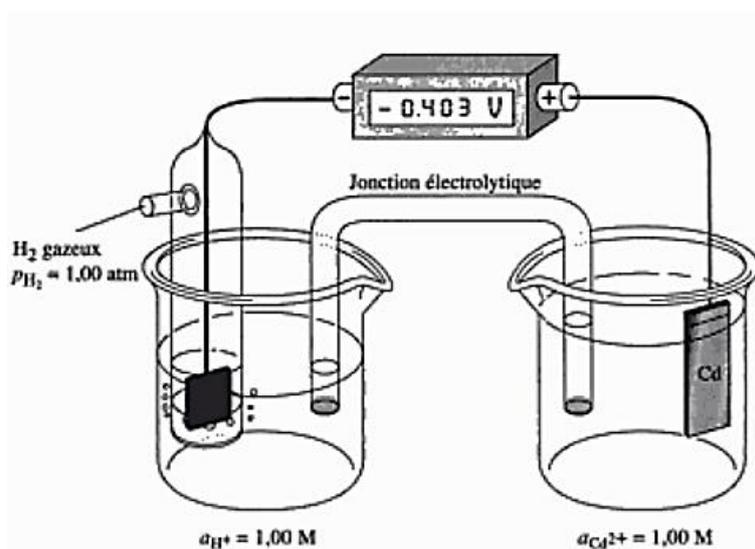
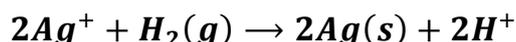
Cette cellule développe une tension de +0,799 V. Ce potentiel est, par définition, le potentiel standard d'oxydo-réduction caractérisant la demi-réaction considérée.

On l'appelle aussi le potentiel rédox du couple  $Ag^+/Ag$ . La formulation correcte est :



Notez que l'électrode d'argent est positive par rapport à l'électrode à hydrogène.

En d'autres termes, les électrons tendent à circuler de l'électrode à hydrogène vers l'électrode d'argent, la réaction spontanée de la cellule étant donc



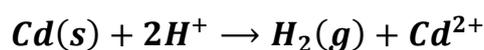
**Figure 7 : mesure du potentiel standard d'oxydo-réduction de la demi-réaction**



La figure 7 illustre la définition du potentiel rédox standard de la demi-réaction



Contrairement à l'électrode d'argent, l'électrode de cadmium possède un potentiel plus négatif que celui de l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel redox standard du couple  $Cd^{2+}/Cd$  vaut  $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0.403V$  et la réaction spontanée est



Pour inverser le sens de cette réaction, il faut appliquer à la cellule une tension plus négative que  $-0,403V$ , c'est-à-dire passé en régime d'électrolyse.

Une électrode de zinc immergée dans une solution d'activité unitaire en ion zinc a un potentiel de  $-0,763V$  par rapport à l'électrode standard à hydrogène ; son potentiel rédox est donc encore plus négatif.

Les potentiels rédox standard des quatre demi-cellules qui viennent d'être décrites peuvent être classés dans l'ordre suivant

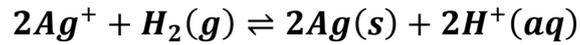
Demi-réaction	Potentiel standard d'oxydo-réduction/V
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.763

### 3.3 La convention de signe des potentiels d'oxydo-réduction

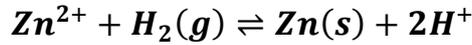
La convention de signe que nous employons dans cet ouvrage n'a pas toujours fait l'unanimité. Le désaccord à propos des règles à respecter pour spécifier le signe des potentiels rédox a été à l'origine de nombreuses controverses et a entraîné une certaine confusion dans le développement de l'électrochimie. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) a abordé ce problème lors de son congrès de Stockholm en 1953, La convention de signe qui y a été adoptée, connue sous le nom de *convention de Stockholm ou convention de l'UICPA*, est actuellement universellement acceptée.

Pour l'essentiel, elle implique que le signe et la valeur du potentiel d'électrode propre à une demi-cellule quelconque sont ceux qu'affiche un voltmètre dont la borne négative est connectée à une électrode standard à hydrogène constituant l'autre demi-cellule. Si le potentiel d'électrode ainsi mesuré est positif, la cellule se comporte spontanément comme une pile ayant l'ESH pour anode ( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ), tandis que le système rédox considéré subit un processus de réduction. La situation s'inverse si le potentiel d'électrode est négatif : l'ESH fonctionne alors spontanément comme une cathode ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ), alors que l'électrode étudiée est le siège d'une réaction d'oxydation (anode). Ainsi donc, *le signe d'un potentiel rédox indique dans quel sens la demi-réaction qui s'y rapporte procède spontanément lorsqu'elle est couplée d'une ESH.*

À titre d'exemple, le signe positif associé au potentiel rédox du couple  $Ag^+/Ag$  indique que la réaction



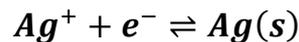
évolue spontanément vers la droite, avec formation d'argent jusqu'à ce que l'équilibre final soit atteint. Par contre, le signe négatif qui affecte le potentiel rédox du couple  $Zn^{2+}/Zn$  reflète la situation inverse. La réaction



ne possède spontanément que dans le sens opposé, avec dissolution anodique du métal et formation d'hydrogène moléculaire.

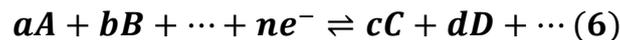
### 3.4 L'effet de la concentration sur les potentiels oxydo-réduction – l'équation de Nernst

Le potentiel d'oxydo-réduction est une mesure de l'écart entre les concentrations effectives dans la demi-cellule et les valeurs qu'elles devraient posséder pour être en équilibre avec l'ESH. C'est ainsi la demi-réaction de réduction



Aura une plus grande tendance à se déplacer vers la droite si l'on concentre la solution en ions  $Ag^+$ . Il s'ensuit que le potentiel rédox de cette réaction devient d'autant plus positif que la concentration en  $Ag^+$  s'élève.

Examinons quelle relation quantitative lie concentrations et potentiels d'oxydo-réduction. On généralisera en considérant la demi-réaction réversible



Où les majuscules sont les formules des espèces réactives (atomes, molécules ou ions),  $n$  indique le nombre d'électrons et les minuscules en italique représentent les coefficients stœchiométriques de chaque espèce. On démontre que le potentiel rédox  $E$  de cette réaction est donné par l'équation

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (7)$$

Où

$E^0$  = le potentiel standard d'électrode, ou potentiel rédox standard, qui est une constante caractéristique de la réaction

$R$  = la constante des gaz, soit  $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$T$  = la température absolue en kelvins

$n$  = le nombre de moles d'électrons qui apparaissent dans la demi-réaction d'électrode

$F$  = la constante de Faraday, soit 96485 C (coulombs)

$\ln$  = le logarithme naturel, soit  $2,303 \times \log_{10}$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques et en passant aux logarithmes décimaux, on obtient pour la température de 25°C :

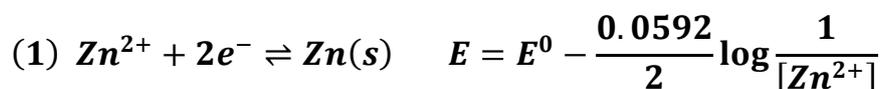
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (8)$$

En toute rigueur, les crochets symbolisent les activités, mais dans la plupart des cas, on remplace les activités par les concentrations molaires. Dès lors, si  $A$  est un soluté,  $[A]$  est sa concentration en moles par litre. Si  $A$  est un gaz,  $[A]$  est remplacé dans l'équation 8 par  $p_A$ , sa pression partielle en atmosphères. Si  $A$  est un liquide pur, un solide pur ou le solvant, on n'inclut aucun terme en  $A$  dans l'équation parce que la concentration est constante.

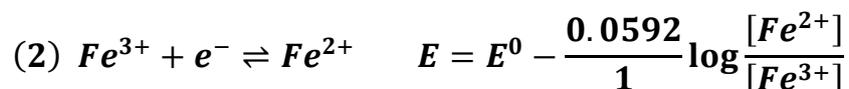
L'équation 8 est appelée équation de Nernst, par référence au chimiste allemand qui l'a formulée et démontrée.

## EXEMPLE 2

Voici quelques exemples de réactions de demi-cellule et les expressions de Nernst correspondantes.



Le terme logarithmique ne contient aucun terme représentatif du zinc métallique parce que celui-ci constitue une phase pure. Le potentiel rédox ne varie donc qu'avec le logarithme de l'inverse de la concentration en ion zinc

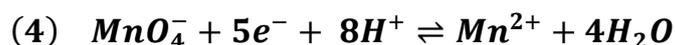


Le potentiel de ce couple peut être mesuré à l'aide d'une électrode métallique inerte, c'est-à-dire inattaquable, plongeant dans une solution qui contient les deux espèces  $Fe^{2+}$

et  $Fe^{3+}$ . Le potentiel dépend du logarithme du rapport des concentrations molaires de ces deux ions.

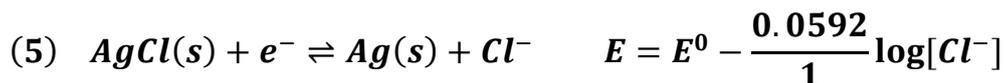


$p_{H_2}$ , est ici la pression partielle de l'hydrogène (en atmosphères) à la surface de l'électrode. Cette pression, habituellement régie par les conditions barométriques, correspond à une concentration de  $H_2$  dissous d'environ  $10^{-3}M$ .

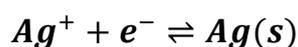
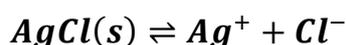


$$E = E^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{p_{H_2}}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Le potentiel ne dépend pas seulement de la concentration des deux espèces contenant du manganèse, mais également du pH.



Cette demi-réaction décrit le comportement d'une électrode d'argent immergée dans une solution de chlorure qui est saturée en  $AgCl$ , condition qui requiert la présence d'un excès de solide. Cette demi-réaction du couplage des deux réactions :



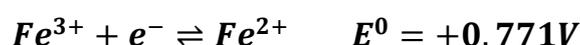
Notez que le potentiel rédox est indépendant de la quantité d' $AgCl$  présente, pour autant qu'il y en ait assez pour assurer la saturation effective de la solution

### 3.5 Le potentiel standard d'électrode ou potentiel standard d'oxydo-réduction

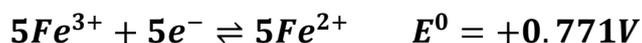
Les Equations 15-7 et 15-8 montrent que la constante  $E^\bullet$  est le potentiel d'oxydo-réduction observé lorsque le quotient sous logarithme vaut 1. Cette constante est par définition le potentiel standard d'oxydo-réduction ou potentiel rédox standard de la demi-réaction considérée.

Le potentiel rédox standard est une grandeur physique importante qui permet le classement quantitatif des réactions de demi-cellule<sup>1</sup>. Les principales caractéristiques de cette constante sont les suivantes :

1. Le potentiel rédox standard est une grandeur relative, définie comme la tension à courant nul d'une cellule électrochimique qui couple la demi-réaction considérée à une électrode standard à hydrogène, dont le potentiel est arbitrairement fixé à 0,000 V.
2. Le potentiel rédox standard d'une demi-réaction est un potentiel d'équilibre d'oxydo-réduction. Il en caractérise le niveau par rapport à celui de l'électrode standard à hydrogène.
3. Le potentiel rédox standard mesure la tendance de la demi-réaction à passer de l'état ou réactifs et produits ont une activité unitaire à un état où ils atteignent une activité en équilibre avec l'électrode standard à hydrogène.
4. Le potentiel rédox standard est indépendant du nombre de moles de réactifs et de produits admis dans la demi-réaction équilibrée. Ainsi, le potentiel rédox standard de la demi-réaction



Est le même que celui de la réaction



L'équation de Nernst reste identique pour chacune des deux demi-réactions. En effet, dans le premier cas, elle s'écrit

$$E = +0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Tandis que dans le second

$$\begin{aligned} E &= +0.771 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = E \\ &= +0.771 - \frac{0.0592}{5} \log \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)^5 \end{aligned}$$

$$E = +0.771 - \frac{5 \times 0.0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

**Tableau 1 : Potentiels standards d'oxydo-réduction**

Réaction	E° à 25°C en V/C
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.536
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.337
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0.334
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^-$ $\rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0.017
<b><math>2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)</math></b>	<b>0.000</b>
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	-0.151
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0.350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.763

<sup>1</sup> Pour plus d'informations sur les potentiels standard d'oxydo-réduction, voir R.G. Bates, dans *Treatise on Analytical Chemistry, 2e ed., L.M.Kolthoff and P.J. Elving Eds., Partie I. VoL. 1. Chapitre 13. New York : Wiley, 1978.*

5. Un potentiel rédox standard positif indique que la demi-réaction correspondante se couple spontanément avec la demi-réaction de l'électrode standard à hydrogène en oxydant  $H_2$ . Un signe négatif témoigne de la situation inverse : il y a alors réduction des ions  $H^+$ .

6. Le potentiel rédox standard d'une demi-réaction dépend de la température.

On dispose de très nombreuses valeurs de potentiel rédox standard. Certaines d'entre elles ont été déterminées par voie expérimental. D'autres ont été calculées à partir de constant d'équilibre et de données thermochimiques associées aux réactions. Le tableau

1 groupe les potentiels rédox standards de plusieurs demi-réactions qui seront étudiées dans la suite de ce chapitre. Une liste plus exhaustive se trouve dans l'appendice 5.<sup>2</sup>

*2 Des références détaillées de potentiels standard d'oxydo-réduction se trouvent dans Standard Electrode Potentials in Aqueous Solutions, A.J.Band, R.Parsans et J.Jardan, Eds, New York : Mareel Dekker, 1985 ; G.Milazzo et S.Caroli, Tables of Standard Electrode Potentials, New York: Wiley-Interscience, 1977; M.S.Antelman et F.J.Harris, Chemical Electrode Potentials. New York : Plenum Press, 1982, Certaines compilations sont classées par ordre alphabétique des éléments ; d'autres sont classées selon les valeurs de  $E^0$*

Le tableau 1 et l'appendice 5 illustrent les deux types usuels de présentation des valeurs de potentiels rédox standard. Dans le tableau 1, les potentiels sont classés par valeurs algorithmiques décroissantes. Les espèces situées en haut du côté gauche des premières demi-réactions sont l'accepteur d'électrons les plus efficaces, comme les valeurs élevées de  $E^0$ . Ce sont donc les oxydants les plus fortes. Lorsqu'on parcourt le tableau vers le bas, tout réactif est un accepteur d'électrons moins efficace que celui qui le précède. Les demi-réactions du bas du tableau n'ont pas qu'une très faible tendance à se produire dans le sens indiqué. En fait, elles ont plutôt tendance à se produire dans le sens opposé. Les réducteurs les plus forts sont donc les espèces qui se trouvent du côté droit des dernières demi-réactions du tableau.

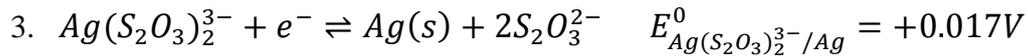
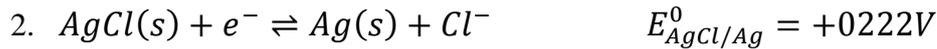
Une liste des valeurs des potentiels rédox standard, comme celle du tableau 1, fournit des informations qualitatives sur le sens et la force des réactions procédant par transfert d'électrons. Par exemple, on note que le potentiel rédox standard du couple  $Ag^+/Ag$  (+0,799 V) est plus positif que celui du couple  $Cu^{2+}/Cu$  (+0,337 V). On en déduit qu'une plaque de cuivre plongée dans une solution d' $Ag^+$  entraînera la réduction de cet ion et l'oxydation du cuivre. Par contre, on ne doit s'attendre à aucune réaction appréciable si on plonge une lamelle d'argent dans une solution de  $Cu^{2+}$ .

À la différence du tableau 1, les potentiels rédox standard de l'appendice 5 sont présentés dans l'ordre alphabétique des éléments, afin de faciliter la recherche des valeurs correspondant à une demi-réaction donnée.

### **Potentiels standards des systèmes qui impliquent des précipités ou des ions complexes**

Plusieurs demi-réactions de l'ion  $Ag^+$  figurent dans le tableau 1





La valeur de leurs potentiels standards est liée à l'influence d'un environnement chimique différent. Voyons comment ces trois potentiels standards peuvent être corrélés.

1. L'équation de Nernst de la première demi-réaction s'écrit simplement

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

2. Si l'on remplace  $[\text{Ag}^+]$  par  $K_S/[\text{Cl}^-]$ , on obtient

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_S} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \log K_S - 0.0592 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Par définition, le potentiel rédox standard de la deuxième demi-réaction  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0$  est le potentiel pour lequel  $[\text{Cl}^-]=1.00\text{M}$ . En utilisant cette concentration et  $K_S$ , on obtient

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \log 1.82 \times 10^{-10} \\ &\quad - 0.0592 \log (1.00) \\ &= 0.799 + (-0.577) - 0.000 = +0.222\text{V} \end{aligned}$$

La figure 8 illustre la définition du potentiel rédox standard de l'électrode  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ .

3. En procédant de manière analogue, on exprime aisément le potentiel rédox standard relatif au troisième équilibre par

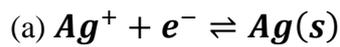
$$E_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0.0592 \log \beta_2 \quad (9)$$

Où  $\beta_2$  est le constant de formation du complexe, soit

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

### EXEMPLE 3

Calculez le potentiel rédox d'une électrode d'argent immergée dans une solution 0.0500M en  $\text{NaCl}$  en vous basant successivement sur (a)  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0.799\text{V}$  et sur (b)  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = +0.222\text{V}$ .



$$E_{Ag^+/Ag}^0 = +0.799V$$

La concentration en  $Ag^+$  est donnée par

$$[Ag^+] = \frac{[Cl^-]}{K_s} = 1.82 \times \frac{10^{-10}}{0.0500} = 3.64 \times 10^{-9}$$

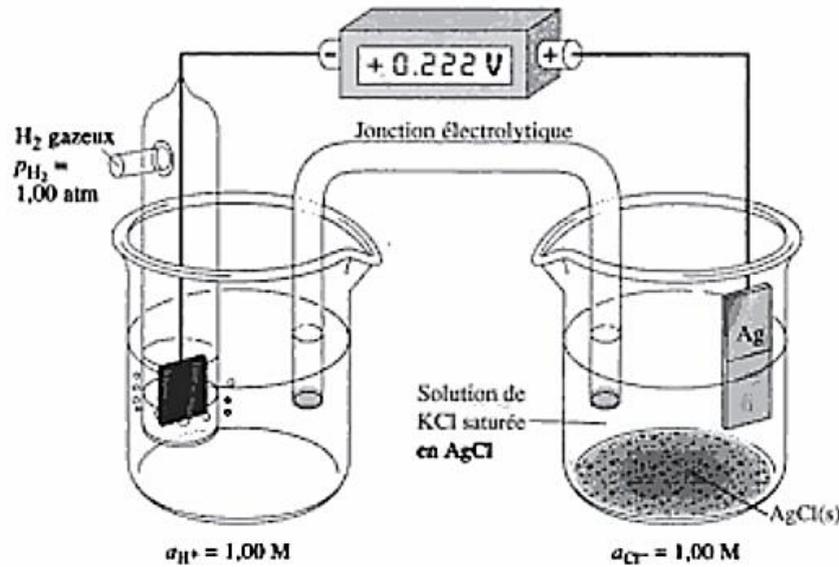


Figure 8 : Mesure du potentiel standard d'oxydo-réduction de l'électrode  $Ag/AgCl$

En remplaçant cette valeur dans l'équation de Nernst, on obtient

$$E = +0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{3.64 \times 10^{-9}} = +0.299V$$

(b) Si l'on part de  $E_{Ag^+/Ag}^0$

$$E = +0.222 - 0.0592 \log [Cl^-] = +0.222 - 0.0592 \log 0.0500 = +0.299V$$

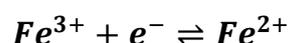
### 3.6 Les limites d'utilisation des potentiels standards d'oxydo-réduction

Dans les chapitres suivants, nous utiliserons les potentiels standard d'oxydo-réduction pour calculer des potentiels de cellule et des constantes d'équilibre de réactions d'oxydo-réduction, ainsi que pour construire point par point des courbes de titrage rédox. Il faut rester conscient que de tels calculs peuvent parfois conduire à des résultats qui diffèrent significativement de ceux que l'on obtient au laboratoire. Ces divergences sont liées (1) à l'utilisation de concentrations au lieu d'activités dans l'équation de Nernst et (2) au fait

que l'on néglige l'existence d'autres équilibres tels que dissociation, association, formation de complexes ou solvolyses.

### Substitution des concentrations aux activités

La plupart des réactions rédox utilisées en chimie analytique s'effectuent dans des solutions dont la force ionique est tellement élevée que les coefficients d'activité ne peuvent plus être calculés à partir de l'équation de Debye-Hückel. Or des erreurs notables peuvent résulter de l'utilisation de concentrations au lieu d'activités dans l'équation de Nernst. Par exemple, le potentiel standard de la demi-réaction



Vaut +0,771 V,  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  étant les espèces électroactives. Une électrode de platine plongée dans une solution qui est  $10^{-4}$  M à la fois en  $Fe^{2+}$ , en  $Fe^{3+}$  et en acide perchlorique, présente un potentiel proche de cette valeur, en bon accord avec la théorie. Toutefois, si on ajoute à ce mélange de l'acide perchlorique jusqu'à ce que sa concentration soit 0,1 M, le potentiel s'établit à environ +0,75 V. Cet écart est dû au fait que le coefficient d'activité de  $Fe^{3+}$  est inférieur à celui de  $Fe^{2+}$  (0,18 au lieu de 0,4) en milieu acide perchlorique 0,1 M (voir tableau 8-1, page 154). Il en résulte que, dans l'équation de Nernst, le rapport des activités des deux espèces électroactives ( $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ ) est supérieur à l'unité, ce qui entraîne une diminution du potentiel rédox. En milieu  $HClO_4$ , 1 M, le potentiel rédox est encore moins élevé (= +0,73 V).

### Couplage à d'autres équilibres

Le recours aux valeurs des potentiels redox standard peut se compliquer s'il existe des équilibres d'association, de dissociation, de complexation et de solvolyses impliquant toute espèce qui figure dans l'équation de Nernst. On ne peut tenir compte de ces effets que si leur existence est reconnue et que l'on dispose des constantes d'équilibre nécessaires. Il est relativement fréquent qu'aucune de ces deux conditions ne soit assurée, ce qui amène des écarts significatifs. Si l'on introduit de l'acide chlorhydrique 1 M dans le mélange  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  discuté précédemment, on mesure un potentiel de +0,70 V ; dans l'acide sulfurique 1 M, ce potentiel vaut +0,68 V, et dans l'acide phosphorique 2 M, il tombe à +0,46 V.

La raison en est que le rapport des activités  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$  a augmenté parce que les complexes du  $Fe^{3+}$  avec les ions chlorure, sulfate et phosphate sont plus stables que

ceux du  $Fe^{2+}$ ; des lors, dans l'équation de Nernst, le rapport des concentrations des deux espèces électroactives,  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ , est supérieur à l'unité et le potentiel effectif est inférieur au potentiel standard. Si l'on disposait des constantes de formation de ces divers complexes, il serait possible de faire des corrections adéquates. En pratique, de telles données sont plutôt rares et souvent peu fiables.

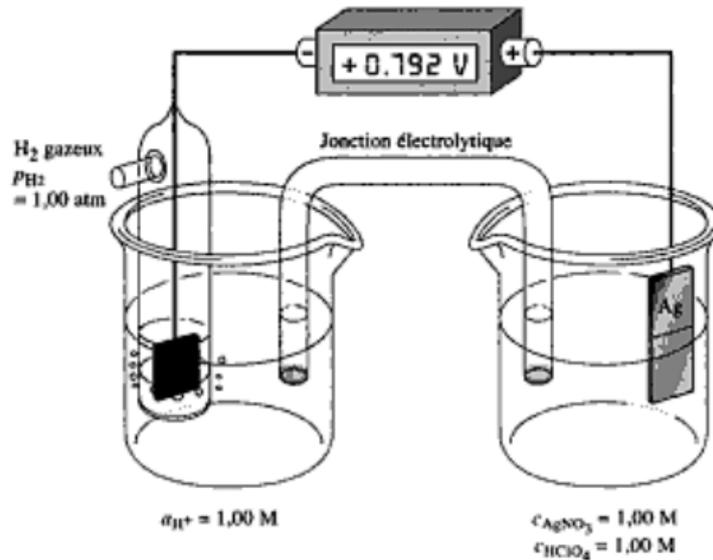
### Potentiels conditionnels(ou formels)

Les potentiels conditionnels (ou formels) sont des potentiels mesurés expérimentalement qui incorporent implicitement les effets de l'activité et ceux des autres équilibres qui viennent d'être discutés. Le potentiel conditionnel  $E^{0'}$  d'un système est le potentiel de la demi-cellule que l'on mesure par rapport à l'électrode standard à hydrogène lorsque le rapport des concentrations analytiques des réactifs et des produits qui apparaît dans l'équation de Nernst vaut exactement 1 et que les concentrations des autres espèces présentes dans le système sont toutes rigoureusement définies. À titre d'exemple, le potentiel conditionnel de la demi-réaction

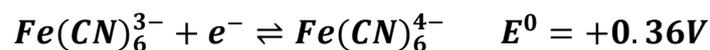


dans  $HClO_4$ , 1,00 M peut être obtenu en mesurant le potentiel de la cellule représentée sur la figure 9. Dans ce cas, un demi-élément est constitué d'une électrode d'argent immergée dans une solution qui est à la fois 1,00 M en  $AgNO_3$ , et en  $HClO_4$ ; l'autre est une électrode standard à hydrogène. Le potentiel de cette cellule (soit +0,792 V) est le potentiel conditionnel du couple  $Ag^+/Ag$  dans  $HClO_4$ , 1,00 M. Le potentiel standard de ce même couple vaut +0,799 V.

Les potentiels conditionnels de plusieurs demi-réactions sont donnés dans l'appendice 5. Il peut y avoir de grandes différences entre les potentiels formel et standard pour certaines demi-réactions. Ainsi, le potentiel conditionnel de la demi-réaction



**Figure 9 : Mesure de potentiel conditionnel du couple  $Ag^+/Ag$  en milieu  $HClO_4$ , 1M**



Vaut +0,72 V dans les acides perchloriques ou sulfurique 1 M, soit un excès de 0.36 V par rapport au potentiel rédox standard correspondant. Cette différence est due au fait qu'en milieu très acide, les ions ferrocyanure  $Fe(CN)_6^{4-}$  et ferricyanure  $Fe(CN)_6^{3-}$  se combinent avec un ou plusieurs protons pour former d'autres composés. Le rapport des concentrations des deux espèces électroactives,  $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}]$  décroît fortement, ce qui entraîne l'augmentation de potentiel observée.

Le remplacement des potentiels rédox standard par des potentiels conditionnels dans l'équation de Nernst conduit à un meilleur accord entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux, à la condition évidente que la composition globale soit proche de celle qui définit le potentiel conditionnel. Le recours à un potentiel conditionnel donné pour décrire un système dont le type d'électrolyte et sa concentration divergent trop peut conduire à des erreurs plus grandes que celles qui résultent de la simple utilisation du potentiel rédox standard. Il convient de sélectionner avec discernement la valeur la mieux adaptée à chaque cas particulier.

***CHAPITRE II : APPLICATION DES  
POTENTIELS STANDARDS D'OXYDO-  
RÉDUCTION***

## ***Chapitre II : Application des potentiels standards d'oxydo-réduction***

Dans ce chapitre, nous montrons comment les potentiels standards d'oxydo-réduction peuvent être utilisés pour

- (1) Evaluer la tension thermodynamique d'une cellule
- (2) Déterminer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction
- (3) Calculer point par point une courbe de titrage d'oxydo-réduction

### **1. La tension de cellules électrochimiques**

La *tension* des cellules  $U$  est une grandeur d'ordre thermodynamique : c'est la différence de potentiel qui s'établit, à courant strictement nul, entre les deux électrodes. La valeur absolue (c'est-à-dire signe exclu) est appelée la force électromotrice de la cellule (f.é.m). Sa connaissance suffit souvent, à elle seule, aux besoins de l'utilisateur. En électrochimie proprement dite, la connaissance du signe est essentielle. Le problème est qu'aucune caractéristique de la cellule ne permet d'y accéder a priori, puisque rien ne permet de privilégier une borne plutôt qu'une autre en tant que niveau de base. On est donc forcé de prendre une décision arbitraire en choisissant pour potentiel de base,  $E_B$ , celui d'une des deux électrodes. L'autre potentiel, celui de la seconde électrode couplée sera symbolisée par  $E_C$ . Ce choix, qui doit toujours être spécifié dans l'écriture de  $U$ , entraîne pour définition de la tension de cellule

$$U_{(B)} = E_C - E_B \quad (1)$$

La tension de la cellule, mesurée à courant nul, vaut donc le potentiel de l'électrode couplée diminué du potentiel de base, les deux potentiels étant pris avec leur signe respectif. Expérimentalement,  $U_{(B)}$  est la tension (en valeur et en signe) qu'affiche un voltmètre dont la borne négative est connectée à l'électrode de base B. Si l'une des deux électrodes de la cellule considérée est une électrode de référence (telle que ESH),

celle-ci sera automatiquement prise pour électrode de base, son potentiel étant par conséquent  $E_B$ . Si l'on s'écart des conditions thermodynamiques en faisant fonctionner la cellule comme pile, l'examen de la figure 4 mène à la conclusion que l'électrode de base constitue l'anode si  $U_{(B)}$  est positif, et la cathode si sa valeur est négative. Toutefois, il est préférable d'éviter de raisonner en termes de sens du courant, puisque celui-ci doit rester strictement nul, ce qui exclut qu'il puisse exister cathode et anode à l'équilibre thermodynamique.

### EXEMPLE 1

Calculez la tension de la cellule suivante (Cu étant pris comme électrode de base)

Il s'agit de la cellule électrochimique représentée sur la figure 4 (voir chapitre I)

Les deux demi-réactions et leurs potentiels rédox standard sont



Les potentiels d'électrode valent

$$E_{Ag^+/Ag} = +0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{0.0200} = +0.6984V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.0200} = +0.2867V$$

La tension de cellule (rapportée au cuivre) vaut donc

$$U_{(Cu)} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.6984 - (+0.2867) = +0.412V$$

$U_{(Cu)}$  étant positif, on en déduit qu'en mode «pile» le cuivre constituerait l'anode.

### EXEMPLE 2

Calculez la tension de la cellule de l'exemple 1 en prenant Ag comme électrode de base.

La tension de cellule (rapportée à l'argent) vaut

$$U_{(Ag)} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Ag^+/Ag} = +0.2867 - (+0.6984) = -0.412V$$

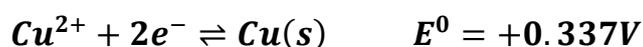
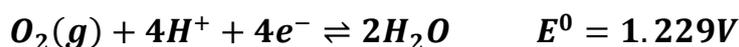
La permutation des bornes amène, comme attendu, l'inversion de la tension.  $U_{(Ag)}$  étant négatif, il s'ensuit qu'en mode « pile », **Ag** serait la cathode et que c'est par conséquent toujours le cuivre qui constituerait l'anode

Le comportement de la cellule reste donc correctement décrit, quel que soit le choix de l'électrode de base.

### EXEMPLE 3

Calculez le seuil de tension théoriquement requis pour qu'il y ait début de dépôt de cuivre dans une solution 0,010 M en **CuSO<sub>4</sub>**, contenant assez de **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** pour que le pH vaille 4,00.

Le dépôt de cuivre s'effectue nécessairement à la cathode. Puisqu'il n'existe aucune espèce plus facilement oxydable que l'eau dans le système, il ne peut que se produire un dégagement d'oxygène à l'anode. Les potentiels rédox standard impliqués sont donc (tableau 1 voir chapitre I)



Le potentiel de l'électrode de cuivre vaut

$$E = +0.337 - \left(\frac{0.0592}{2}\right) \log\left(\frac{1}{0.010}\right) = +0.278V$$

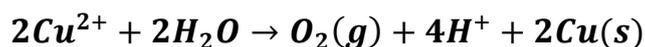
Pour qu'il y ait dégagement d'**O<sub>2</sub>** sous une pression de 1,00 atm, le potentiel de l'anode doit valoir

$$\begin{aligned} E &= +1.229 - \left(\frac{0.0592}{4}\right) \log\left(\frac{1}{p_{O_2} \times [H^+]^4}\right) \\ &= +1.229 - \left(\frac{0.0592}{4}\right) \log\left(\frac{1}{(1.00) \times (1.00 \times 10^{-4})^4}\right) = +0.992V \end{aligned}$$

et la tension  $U_{O_2}$  vaut

$$U_{(O_2)} = +0.278 - (+0.992) = -0.714V$$

Il faut donc imposer une tension plus négative que -0,714 V si l'on souhaite que se produise la réaction globale

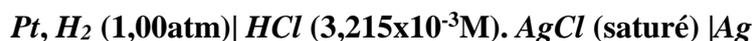


### 1.1 Détermination des potentiels rédox standard

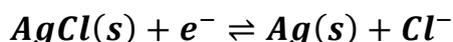
Bien que les potentiels rédox standard de plusieurs centaines de demi-réactions soient consignés dans les tables de données électrochimiques, on insistera sur le fait que ni l'électrode standard à hydrogène, ni aucune autre électrode à l'état standard ne peuvent effectivement être construites au laboratoire. Cette circonstance est due au fait que l'électrode standard à hydrogène (ou autre) n'est qu'une électrode hypothétique, telle que les réactifs et les produits possèdent des activités ou des pressions unitaires. La raison pour laquelle ces électrodes ne peuvent pas être construites expérimentalement résulte de l'impossibilité de préparer des solutions dont les activités ioniques soient exactement égales à 1. En effet, il n'existe aucune théorie valable qui permette de calculer la concentration d'un composé correspondant à une solution dont l'activité ionique soit égale à 1. La relation de Debye-Huckel n'est plus valable à des forces ioniques aussi élevées, pour lesquelles il n'existe aucune méthode expérimentale indépendante qui permette de mesurer les coefficients d'activité. C'est ainsi que la concentration en *HCl*, ou en tout autre acide, nécessaire pour conférer l'activité unitaire aux ions *H*<sup>+</sup> requise par l'électrode standard à hydrogène, ne peut être ni calculée théoriquement, ni évaluée expérimentalement. On pallie cette difficulté en extrapolant les mesures effectuées dans des solutions de faible force ionique de manière à obtenir *des valeurs extrapolées de potentiel rédox standard conforme à leur définition*. L'exemple suivant montre comment obtenir de telles valeurs de potentiels rédox standard à partir de données expérimentales.

#### EXEMPLE 4

D.A. MacInnes<sup>1</sup> a établi que la tension *U<sub>Pt</sub>* d'une pile comportant les mêmes couples que la cellule vaut +0,52053 V. Cette pile est décrite par le schéma



Calculez à partir de cette valeur le potentiel rédox standard de la demi-réaction

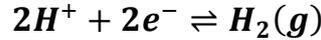


Le potentiel de l'électrode *Ag/AgCl* (prise comme base) vaut

$$E_{AgCl/Ag} = E_{AgCl/Ag}^0 - 0.0592 \log(c_{HCl}\gamma_{Cl^-})$$

Où  $\gamma_{Cl^-}$  est le coefficient d'activité de  $Cl^-$ .

La seconde demi-réaction est



Avec

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - \frac{0.0592}{1} \log\left(\frac{p_{H_2}^{1/2}}{(c_{HCl}\gamma_{H^+})}\right)$$

La tension mesurée est égale à la différence entre ces deux potentiels (équation 1) :

$$\begin{aligned} U_{(Pt)} &= E_{AgCl/Ag} - E_{H^+/H_2} \\ &= \left( E_{AgCl/Ag}^0 - 0.0592 \log(c_{HCl}\gamma_{Cl^-}) \right) \\ &\quad - \left( E_{H^+/H_2}^0 - \frac{0.0592}{1} \log\left(\frac{p_{H_2}^{1/2}}{(c_{HCl}\gamma_{H^+})}\right) \right) \\ &= E_{AgCl/Ag}^0 - 0.0592 \log(c_{HCl}\gamma_{Cl^-}) - 0.000 - 0.0592 \log\left(\frac{c_{HCl}\gamma_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}\right) \end{aligned}$$

Notez qu'on a inversé les termes de la deuxième relation logarithmique. En combinant les deux termes logarithmiques et en tenant compte de la valeur expérimentale de MacInnes, on obtient

$$U_{(Pt)} = +0.52053 = E_{AgCl/Ag}^0 - 0.0592 \log\left(\frac{c_{HCl}^2 \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-}}{p_{H_2}^{1/2}}\right)$$

<sup>1</sup>D.A MacInnes, *The principles of Electrochemistry*, p.187, New York : Reinhold, 1939

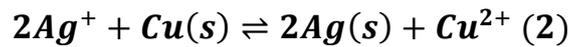
Les coefficients d'activité de  $H^+$  et de  $Cl^-$  peuvent être calculés à l'aide de l'équation de Debye-Huckel, en employant  $3,215 \times 10^{-3}$  pour la force ionique  $I$ . Les valeurs obtenues sont respectivement 0,945 et 0,939. En remplaçant les coefficients d'activité et les données expérimentales par leurs valeurs dans l'équation précédente, on obtient

$$E_{AgCl/Ag}^0 = +0.52053 + 0.0592 \log \left( \frac{(3.125 \times 10^{-3})^2 (0.945)(0.939)}{1.00^{1/2}} \right)$$

$$= +0.2223 \approx +0.222V$$

## 2. CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

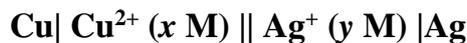
Considérons à nouveau l'équilibre qui s'établit lorsqu'une plaque de cuivre est immergée dans une solution diluée de nitrate d'argent :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad (3)$$

Comme on l'a montré dans l'exemple 1, cette réaction peut également se produire dans la cellule



si elle fonctionne comme pile. La figure 4 (voir chapitre I) représente une telle cellule. Sa tension  $U_{(Cu)}$  est à tout instant donnée par l'équation 1 :

$$U_{(Cu)} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

A mesure que la réaction se poursuit, la concentration des ions  $Cu^{2+}$  augmente et celle des ions  $Ag^+$  diminue. Ces variations de concentration rendent le potentiel de l'électrode de cuivre plus positif et celui de l'électrode d'argent moins positif.

L'effet global de ces variations est une diminution continue de la tension de la pile qui se décharge donc progressivement. Les concentrations de  $Cu^{2+}$  et de  $Ag^+$  atteignent finalement les valeurs d'équilibre prédites par l'équation 3. et le courant devient nul. A partir de cet instant, la tension de la pile est égale à zéro. L'équilibre chimique est alors atteint, et on peut écrire

$$0 = U_{(Cu)} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

Ou encore

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Cu^{2+}/Cu} \quad (4)$$

On peut généraliser l'équation 4 : à l'équilibre chimique, les potentiels rédox de toutes les demi-réactions d'un système rédox donné sont obligatoirement égaux. Cette loi générale s'applique indépendamment du nombre de demi-réactions qui procèdent simultanément, car les réactions électrochimiques entre l'ensemble de toutes les substances concernées ne cessent de se poursuivre jusqu'à ce que tous leurs potentiels rédox soient devenus égaux. Par exemple, si l'on a quatre systèmes rédox dans une solution, leurs interactions perdureront jusqu'à ce que

$$E_{ox1/red1} = E_{ox2/red2} = E_{ox3/red3} = E_{ox4/red4} \quad (5)$$

où  $E_{ox1/red1}$ ,  $E_{ox2/red2}$ ,  $E_{ox3/red3}$  et  $E_{ox4/red4}$ , sont les potentiels rédox, ou potentiels d'électrode, des quatre demi-réactions considérées.

Revenant à la réaction 2, on peut expliciter les potentiels rédox de la relation 4 par leurs équations de Nernst, ce qui donne

$$E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{[Ag^+]^2} \right) = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{[Cu^{2+}]} \right) \quad (6)$$

Notez que l'équation de Nernst a été appliquée à la demi-réaction relative au couple  $Ag^+/Ag$  telle qu'elle apparaît dans l'équation équilibrée (équation 2) :



L'équation 6 se reformule en

$$E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{[Ag^+]^2} \right) - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{[Cu^{2+}]} \right)$$

En inversant le second rapport et en changeant le signe du logarithme

$$E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{[Ag^+]^2} \right) + \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{[Cu^{2+}]}{1} \right)$$

Enfin, en groupant les termes logarithmiques

$$\frac{2(E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0)}{0.0592} = \log \left( \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \right) = \log K \quad (7)$$

Les termes de concentration dans l'équation 7 sont des concentrations d'équilibre : le rapport  $\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$  dans le terme logarithmique est donc égal à la constante d'équilibre de la réaction.

### EXEMPLE 5

Calculez la constante d'équilibre de la réaction 2

En introduisant numériquement dans l'équation 7, on obtient

$$\log K = \log \left( \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \right) = \frac{2(0.779 - 0.337)}{0.0592} = 15.61$$

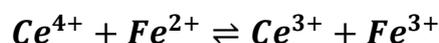
$$K = 10^{15.61} = 4.1 \times 10^{15}$$

## 3. LES COURBES DE TITRAGE IMPLIQUANT DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Puisque la plupart des indicateurs rédox répondent à des variations du potentiel redox, l'axe vertical des courbes de titrage d'oxydo-réduction est usuellement un potentiel d'électrode au lieu d'une des fonctions d'utilisées pour les courbes de titrage de précipitation, de complexation ou de neutralisation, Il existe en effet une relation logarithmique entre le potentiel d'électrode et la concentration de l'analyte ou du titrant ; il en résulte que les courbes de titrage d'oxydo-réduction sont fort semblables aux courbes représentatives des autres types de titrage.

### 3.1 Les potentiels d'électrode pendant les titrages rédox

Considérons le titrage rédox de  $Fe^{2+}$  par une solution étalon de  $Ce^{4+}$ . Cette réaction, dont l'équilibre est fortement déplacé vers la droite, est souvent utilisée pour doser le fer dans divers types d'échantillons. Le titrage procède selon



Cette réaction est rapide de sorte que le système est à l'équilibre à tout moment du titrage. Les potentiels rédox des deux demi-réactions restent toujours identiques (équation 5) et donc

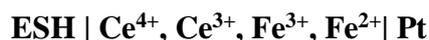
$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E$$

où  $E$  est le potentiel commun aux deux couples. Si un indicateur rédox In a été ajouté à la solution, le rapport des concentrations de sa forme oxydée et de sa forme réduite doit

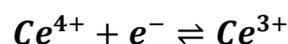
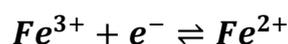
prendre une valeur telle que son potentiel rédox,  $E_{In_{ox}/In_{red}}$  Soit lui aussi égal au potentiel commun ; en d'autres termes, comme l'indique l'équation 5,

$$E_{In_{ox}/In_{red}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E$$

L'évolution du potentiel rédox se calcule facilement à partir des valeurs des potentiels standards. Dans le cas considéré, la solution réalisée à chaque instant du titrage est traitée comme partie droite de la pile



où ESH représente l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel que prend l'électrode de platine par rapport à l'électrode standard à hydrogène est déterminé par les tendances du  $Fe^{3+}$  et du  $Ce^{4+}$  capter des électrons. C'est-à-dire par les tendances qu'ont les deux demi-réactions suivantes à se produire :



À l'équilibre, le rapport des concentrations des formes oxydées et réduites des deux espèces est tel que leurs potentiels rédox s'égalisent. Notez que ce rapport de concentrations varie continuellement tout au long du titrage, en relation avec les variations de  $E$ . Les points de fin de titrage sont décelés par le saut caractéristique de  $E$  qui s'y produit.

Puisque  $E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ , les données d'une courbe de titrage peuvent être obtenues en appliquant l'équation de Nernst soit pour la demi-réaction du  $Ce^{4+}$ , soit pour celle du  $Fe^{3+}$ . Toutefois, l'utilisation de l'une ou l'autre demi-réaction est préférable selon le taux de progression du titrage. C'est ainsi que le potentiel du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  est le plus facile à calculer avant le point d'équivalence, parce que les concentrations en  $Fe^{2+}$  et en  $Fe^{3+}$  sont appréciables et sont approximativement égales à leurs concentrations analytiques. La concentration en  $Ce^{4+}$ , qui est extrêmement faible à cause du grand excès de  $Fe^{2+}$ , ne peut être calculée qu'à partir de la constante d'équilibre de la réaction. Par contre, au-delà du point d'équivalence, les concentrations en  $Ce^{4+}$  et en  $Ce^{3+}$  se calculent directement à partir des données volumétriques, ce qui n'est maintenant plus le cas pour  $Fe^{2+}$ . Dans cette région, le potentiel rédox du couple

$Ce^{4+}/Ce^{3+}$  est le plus facile à utiliser. Quant à la valeur du potentiel au point d'équivalence, elle se calcule par la méthode décrite dans le paragraphe suivant.

### Potentiel au point d'équivalence

Au point d'équivalence, les concentrations en  $Ce^{4+}$  et en  $Fe^{2+}$  sont très faibles et ne peuvent pas être déduites de la stœchiométrie de la réaction. On calcule cependant aisément le potentiel qui y correspond parce qu'on connaît le rapport des concentrations des deux réactifs et des deux produits à l'équivalence chimique.

Le potentiel  $E_{eq}$  qui s'établit au point d'équivalence du titrage du  $Fe^{2+}$  par le  $Ce^{4+}$ , doit simultanément vérifier les deux équations

$$E_{eq} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \left( \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right)$$

Et

$$E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

L'addition de ces deux expressions donne

$$2E_{eq} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \left( \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \right) \quad (8)$$

Par ailleurs, la définition du point d'équivalence implique que

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{2+}]$$

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{3+}]$$

Lorsqu'on introduit ces deux égalités dans l'équation 8, le quotient des concentrations vaut 1 et le terme logarithmique est donc égal à zéro :

$$\begin{aligned} 2E_{eq} &= E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \left( \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \right) \\ &= E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 \end{aligned}$$

Des lors,

$$E_{eq} = \frac{E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0}{2} \quad (9)$$

Le potentiel au point d'équivalence est donc la moyenne arithmétique des deux potentiels standards.

### 3.2 Calcul d'une courbe de titrage

Considérons le titrage de 50,00 ml de  $Fe^{2+}$  0,0500 M par  $Ce^{4+}$  0,1000 M dans un milieu qui reste 1,0 M en  $H_2SO_4$  pendant tout le titrage, On peut ainsi mettre à profit les valeurs des potentiels conditionnels des deux demi-réactions données dans l'appendice 5 :



#### Potentiel initial

Au début, la solution ne contient pas de cérium, selon toute vraisemblance, Il s'y trouve une quantité très faible mais inconnue de  $Fe^{3+}$  résultant de l'oxydation du  $Fe^{2+}$  par l'oxygène de l'air. On manque donc des données requises pour pouvoir calculer un potentiel initial fiable.

#### Potentiel au point d'équivalence

En remplaçant les deux potentiels conditionnels par leurs valeurs dans l'équation 8

$$E_{eq} = \frac{E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0}{2} = \frac{+1.44 + 0.68}{2} = +1.06V$$

#### Potentiel après addition de 25.10 ml de cérium(IV)

Les concentrations molaires de  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  se calculent facilement à ce point, à l'inverse de celle de  $Fe^{2+}$  dont la concentration est devenue totalement négligeable par rapport aux concentrations des autres espèces. C'est pourquoi les calculs de E sont à présent basés sur la demi-réaction du couple  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ .

*Tableau 1*                      *Comparaison entre deux titrages effectués avec  $Ce^{4+}$   
0.1000M*

---

Volume de reactif/ml	Potentiel rédox par rapport à l'ESH/V	
	50.00 ml de $Fe^{2+}$	50.00 ml de $U^{4+}$
	0.05000 M	0.02500 M
5.00	+0.64	+0.316
15.00	+0.69	+0.339
20.00	+0.72	+0.352
24.00	+0.76	+0.375
24.90	+0.82	+0.405
<b>25.00</b>	<b>+1.06</b>	<b>+0.703</b>
	<b>Point d'équivalence</b>	
25.10	+1.30	+1.03
26.00	+1.36	+1.36
30.00	+1.40	+1.40

Les concentrations des deux ions  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  valent respectivement

$$[Ce^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [Fe^{2+}] = \frac{2.500}{75.10}$$

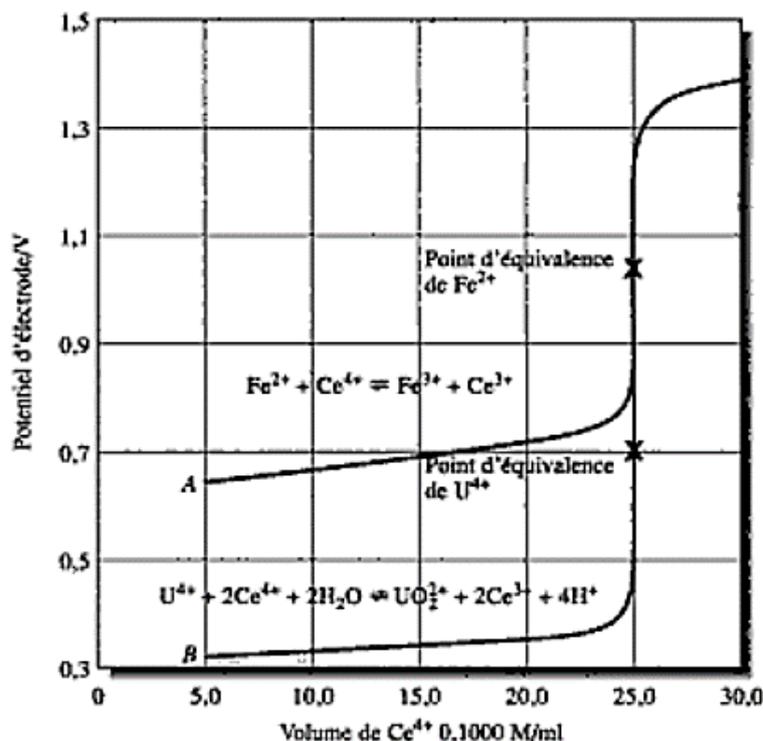
$$[Ce^{4+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [Fe^{3+}] = \frac{0.010}{75.10}$$

En portant ces deux valeurs dans l'équation de Nernst du couple  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , on obtient

$$E = +1.44 - 0.0592 \log \left( \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) = +1.44 - 0.0592 \log \left( \frac{\frac{2.500}{75.10}}{\frac{0.010}{75.10}} \right)$$

$$E = +1.30V$$

La courbe de titrage de  $Fe^{2+}$  par  $Ce^{4+}$  est la courbe A de la figure 1. Ce graphique ressemble très fort aux courbes obtenues pour les titrages par neutralisation, par précipitation et par complexation : en effet, le point d'équivalence se signale dans tous les cas par une variation rapide de la fonction portée en ordonnée. Un titrage qui impliquerait  $Fe^{2+}$  0.00500 M et  $Ce^{4+}$  0,01000 M donnerait une courbe pratiquement identique, puisque les potentiels redox du système sont indépendants de la dilution.



**Figure 1 : Courbes de titrage par Ce<sup>4+</sup> 0.1000M ; A : Titrage de 50.00 ml de Fe<sup>2+</sup> 0.05000M ; B : Titrage de 50.00 ml de U<sup>4+</sup> 0.02500M**

Les données de la troisième colonne du tableau 1 sont illustrées par la courbe B de la figure 1. On constate que les deux courbes de la figure coïncident pour des volumes plus grands que 25,00 ml parce que les concentrations des espèces Ce<sup>4+</sup> et Ce<sup>3+</sup> sont identiques dans cette région. Il est également intéressant de noter que la courbe du Fe<sup>2+</sup> est symétrique par rapport au point d'équivalence, alors que celle U<sup>4+</sup> ne l'est pas. On n'obtient des courbes symétriques que lorsque l'analyte et le titrant réagissent dans un rapport unitaire (1:1,2:2, etc.)

### 3.3 Effet des variables du système sur les courbes de titrage d'oxydo-réduction

Dans ce paragraphe, on résume l'effet de la concentration en réactifs et celui de la constante d'équilibre sur les courbes de titrage d'oxydo-réduction.

#### Concentration des réactifs

Comme on vient de le voir dans les titrages rédox considérés, le potentiel  $E$  est indépendant de la dilution. Par conséquent, les courbes de titrage pour ces réactions d'oxydo-réduction sont également indépendantes des concentrations de l'analyte et du

réactif. Ce comportement diffère donc de celui que présentent les autres types de courbes de titrage.

### Constante d'équilibre de la réaction

Le saut de potentiel dans la région du point d'équivalence est d'autant plus grand que la constante d'équilibre de la réaction est importante. Cet effet est illustré par les deux courbes de la figure 1. La constante d'équilibre de la réaction de  $Ce^{4+}$  avec  $Fe^{2+}$  vaut  $7 \times 10^{12}$ , alors qu'avec  $U^{4+}$  elle vaut  $2 \times 10^{37}$ . L'effet de la constante d'équilibre est également illustré sur la figure 2, qui montre les courbes de titrage d'un réducteur hypothétique qui a un potentiel rédox standard de +0,20 V par plusieurs oxydants hypothétiques dont les potentiels standard vont de +0,40 V à +1,20 V ; les constantes d'équilibre correspondantes sont comprises entre  $2 \times 10^3$  et  $8 \times 10^{16}$ . Le plus grand saut de potentiel est manifestement associé à la réaction qui a la plus grande constante d'équilibre. À cet égard, les courbes de titrage d'oxydo-réduction se comportent comme celles qui impliquent d'autres types de réactions non électrochimiques.

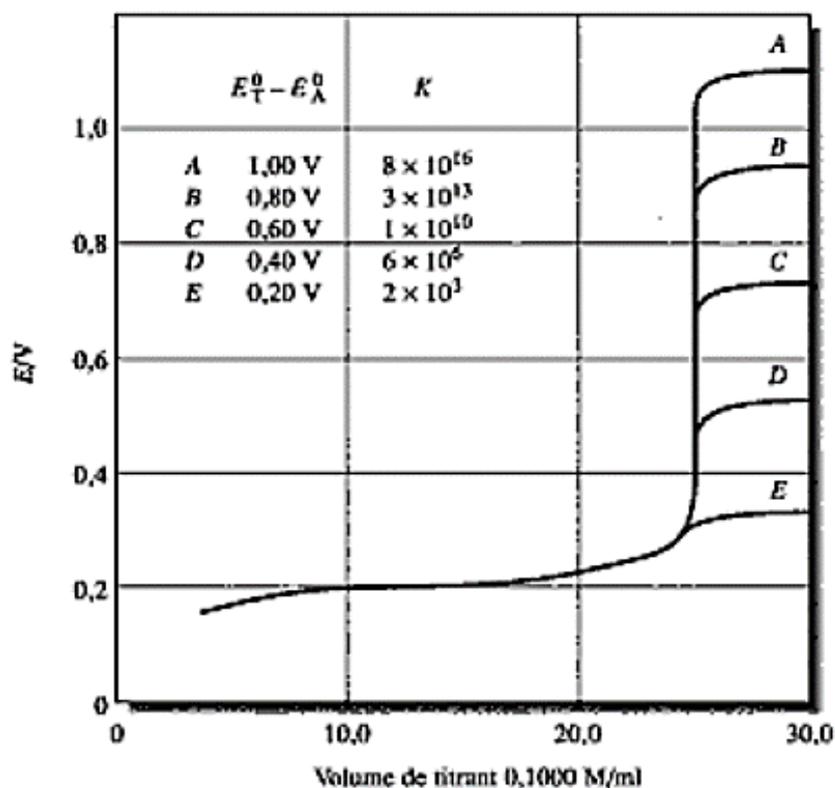


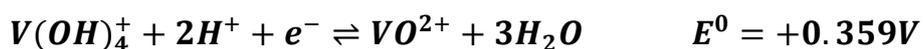
Figure 2 : Effet du potentiel rédox  $E_T^0$  du titrant sur la constante d'équilibre de la réaction. Le potentiel rédox standard de l'analyte E vaut +0,200 V ; de A à E, les potentiels rédox standard  $E_A^0$  des titrant valent respectivement +1,20, +1,00,

**+0,80, +0,60 et +0.40 V. L'analyte, tout comme le titrant, n'échange qu'un seul électron.**

### 3.4 Le titrage de mélanges

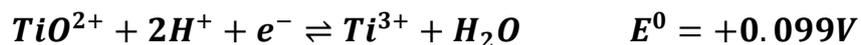
Les solutions qui contiennent deux oxydants ou deux réducteurs se caractérisent par des courbes de titrage qui présentent deux points d'inflexion, à condition que les deux potentiels standard diffèrent suffisamment l'un de l'autre. Si l'écart est supérieur à environ 0,2 V, les points de fin de titrage sont usuellement assez distincts pour permettre le dosage séparé de chaque constituant. Cette situation est tout à fait comparable au titrage de deux acides qui ont des constantes de dissociation éloignées ou à celui de deux ions qui forment des précipités de solubilité différente.

Par ailleurs, certains systèmes rédox présentent un comportement analogue à celui des acides polyprotiques. Considérons, par exemple, les deux demi-réactions



La courbe de titrage de  $V^{3+}$  par un oxydant puissant, tel que l'ion permanganate, présente deux points d'inflexion, le premier correspondant à l'oxydation de  $V^{3+}$  en  $VO^{2+}$  et le second à l'oxydation de  $VO^{2+}$  en  $V(OH)_4^+$ . L'oxydation par étapes du molybdène (III), d'abord à l'état d'oxydation +5, puis à l'état +6, constitue un cas similaire. Ici aussi, chacun des deux points d'inflexion de la courbe est utilisable parce que la différence entre les potentiels standards des demi-réactions impliquées, de l'ordre de 0,4 V, est amplement suffisante.

Le calcul des courbes de titrage pour ce type de réaction est aisé si la différence entre les potentiels standards est suffisamment grande. Considérons, par exemple, le titrage par  $KMnO_4$ , d'une solution contenant des ions  $Ti^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ . Les potentiels standards sont



Les premières additions de permanganate sont consommées par l'ion  $Ti^{3+}$  qui est le plus facilement oxydable. Aussi longtemps qu'il reste en solution une concentration appréciable de cette espèce, le potentiel atteint ne peut devenir suffisamment élevé pour

que la concentration des ions  $Fe^{2+}$  s'en trouve affectée. Les points qui définissent la première partie de la courbe de titrage peuvent donc être obtenus en introduisant les diverses concentrations de  $Ti^{3+}$  et de  $TiO^{2+}$  dans l'équation

$$E = +0.099 - 0.0592 \log \left( \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2} \right)$$

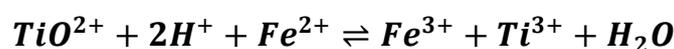
La première partie de la courbe de titrage est pratiquement identique à la courbe que présenterait le seul ion  $Ti^{3+}$ . Au-delà du premier point d'équivalence, la solution contient simultanément des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  en concentration appréciable, de sorte que les points de cette deuxième partie de la courbe peuvent être facilement obtenus à partir de la relation

$$E = +0.771 - 0.0592 \log \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

Dans toute cette région et même au-delà du deuxième point d'équivalence, la courbe est pratiquement identique à celle du titrage de l'ion  $Fe^{2+}$  seul. Le potentiel du premier point d'équivalence est le seul qui n'a pas été défini par nos calculs. Un moyen aisé d'en estimer la valeur consiste à additionner les équations de Nernst pour les potentiels des couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et  $TiO^{2+}/Ti^{3+}$ . Puisque les potentiels rédox des deux systèmes sont identiques à l'équilibre, on peut écrire

$$2E = +0.099 + 0.771 - 0.0592 \log \left( \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2[Fe^{3+}]} \right)$$

Les ions  $Fe^{3+}$  et  $Ti^{3+}$  existent en quantités faibles mais nécessairement égales en vertu de l'équilibre



Des lors,

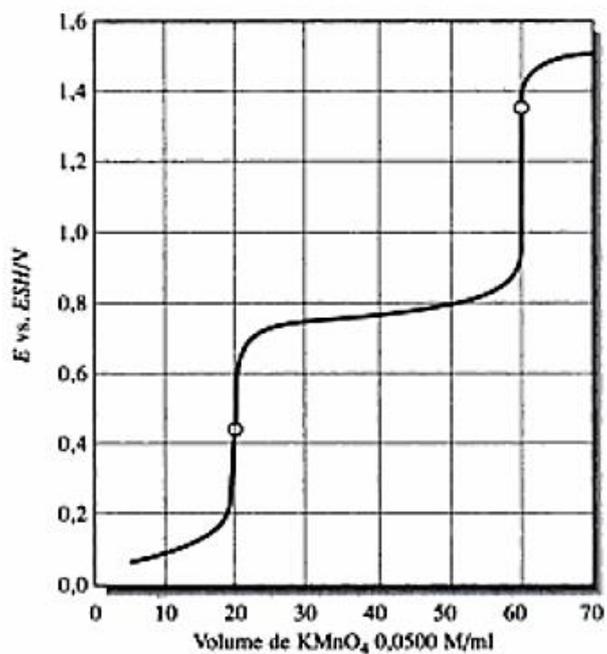
$$[Fe^{3+}] = [Ti^{3+}]$$

En portant ces dans l'expression du potentiel

$$E = \frac{(+0.099 + 0.771)}{2} - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2} \right)$$

Si l'on admet enfin que  $[TiO^{2+}]$  et  $[Fe^{2+}]$  sont identiques à leurs concentrations analytiques, on peut calculer le potentiel du point d'équivalence.

La figure 3 illustre la courbe de titrage d'un tel mélange par le permanganate



**Figure 3 : Courbe de titrage de 50.00 ml d'une solution 0.100 M en  $Ti^{3+}$  et 0.200 M en  $Fe^{2+}$  par  $KMnO_4$  0.0500M. La concentration de  $H^+$  est constamment maintenue à 1.0M**

# ***CHAPITRE III : THÉORIE DE LA POTENTIOMÉTRIE***

## Chapitre III : Théorie de la potentiométrie

Il ressort du chapitre 1 que le potentiel d'une électrode, rapporté à l'électrode standard à hydrogène, est déterminé par l'activité d'une ou de plusieurs des espèces présentes. Ce chapitre décrit comment la mesure d'un potentiel d'électrode permet d'évaluer la concentration des analytes impliqués.<sup>1</sup> Les méthodes analytiques qui sont basées sur des mesures de potentiel sont appelées méthodes potentiométriques ou potentiométrie.

<sup>1</sup> pour plus d'informations sur les méthodes potentiométriques, voir E. P. Serjeant, *Potentiometry nad potentiometric Titration*. New York : Wiley, 1984

### 1. PRINCIPES GÉNÉRAUX

Dans l'encadré 15-3, on a montré pourquoi il est impossible de mesurer la valeur absolue du potentiel d'une demi-cellule isolée. En fait, on n'a accès, expérimentalement, qu'à des tensions de cellule. La figure 1 montre l'exemple d'une cellule utilisée pour effectuer un dosage potentiométriques. Elle peut être schématisée comme suit

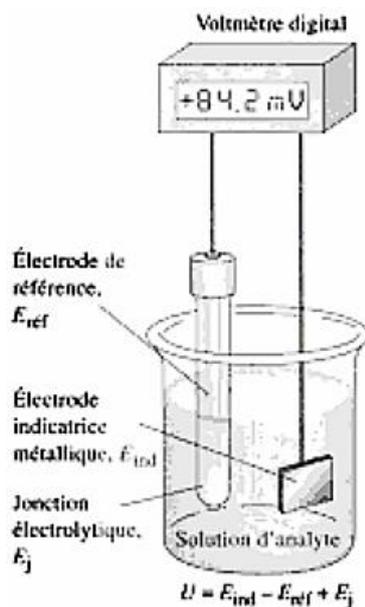


Dans ce schéma. L'électrode de référence est une demi-cellule dont le potentiel  $E_{ref}$ , exactement connu, est indépendant de la concentration de l'analyte et de tout autre ion présent dans la solution étudiée. Cette électrode peut être une électrode standard à hydrogène, mais ceci est exceptionnel car l'ESH est relativement difficile à manipuler. Par convention, l'électrode de référence est toujours raccordée à la borne négative du voltmètre. Au contact de la solution d'analyte, l'électrode indicatrice développe par rapport à l'ESH un potentiel  $E_{ind}$  qui dépend de l'activité de l'analyte, La plupart des électrodes indicatrices utilisées en potentiométrie ont des réponses très sélectives. La troisième composante de la cellule potentiométriques est la jonction électrolytique qui interdit que les constituants de la solution d'analyte ne se mélangent avec ceux de l'électrode de référence.

Comme on l'a noté dans le chapitre 15, des différences de potentiel se développent au niveau de chacune des interfaces situées aux extrémités de la jonction électrolytique. Ces deux potentiels tendent à s'annuler si les mobilités du cation et de l'anion dans la solution de la jonction sont proches. Il s'ensuit que la valeur résultante  $E_j$  est usuellement inférieure à quelques millivolts. On notera que  $E_j$  peut être positif ou négatif selon les circonstances de composition. Pour la plupart des méthodes

analytiques, ce potentiel de jonction peut être négligé, Toutefois, l'incertitude sur  $E_j$ , peut limiter l'exactitude des analyses.

La tension de la cellule qui est représentée sur la figure 1 est donnée par l'équation



**Figure 1 : potentiel dans une cellule potentiométriques**

$$U = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (1)$$

Le terme  $E_{ind}$  contient les informations relatives à la concentration de l'analyte. Un dosage potentiométriques implique donc la mesure d'une tension de cellule (que l'on corrige si nécessaire du terme relatif à la jonction) et le calcul de la concentration en analyte à partir du potentiel de l'électrode indicatrice rapporté à celui de l'électrode de référence utilisée.

Les paragraphes suivants traitent des origines des trois potentiels qui apparaissent dans le membre de droite de l'équation 1.

## 2. LES ÉLECTRODES DE RÉFÉRENCE

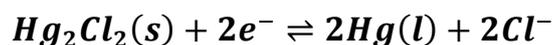
L'électrode de référence idéale possède un potentiel (rapporté à l'électrode standard à hydrogène) constant, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de la solution d'analyte. De plus, cette électrode doit être d'un emploi et d'un entretien commodes, et son potentiel doit rester constant même s'il y passe de faible courant

## 2.1 Les électrodes de référence au calomel

Une électrode au calomel peut être schématisée par



où  $x$  représente la concentration molaire du chlorure de potassium présent dans la solution. La réaction d'électrode dans les demi-cellules au calomel est



Trois concentrations en chlorure de potassium sont fréquemment employées : 0.1 M, 1 M et environ 4,6 M (saturation). L'électrode au calomel saturé (ECS) est très utilisée car elle est la plus facile à préparer. Son principal inconvénient réside dans l'importance de son coefficient thermique. Ceci n'est important que dans les rares situations où de fortes variations de température se produisent en cours de mesure. Le potentiel d'électrode de l'électrode au calomel saturé vaut +0,2444 V (vs ESH) à 25°C.

Le tableau 1 donne la composition et les potentiels d'électrode de trois Electrodes au calomel parmi les plus courantes. Notez que ces demi-cellules ne diffèrent que par leurs concentrations en chlorure de potassium ; elles sont toutes saturées en calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

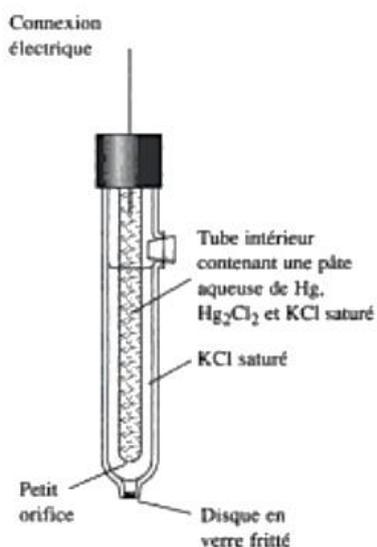
**Tableau 1** Potentiels de diverses électrodes de référence en fonction de la composition et la température

Température/°C	Potentiel (vs ESH)/V				
	Calomel 0.1M*	Calomel 3.5M†	Calomel saturé*	Ag/AgCl 3.5M†	Ag/AgCl saturé†
12	0.3362		0.2528		
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189

\* D'après R. G. Bates, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., L. M. Kolthoff and P. J. Elving Eds., Partie I, Vol. 1, p. 793. New York : Wiley, 1978.

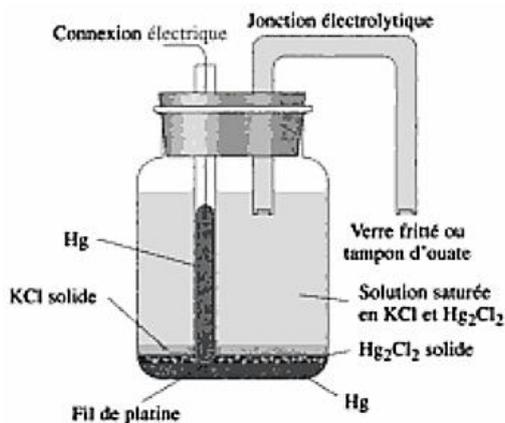
† D'après D. T. Sawyer et J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, p. 42. New York : Wiley, 1974.

La figure 2 représente la version manufacturée d'une électrode au calomel saturé. Elle est constituée d'un tube de 5 à 15 cm de long et de 0.5 à 1,0 cm de diamètre. Le tube intérieur contient une pâte constituée de mercure et de chlorure de mercure (I) dans du chlorure de potassium saturé. Il est en contact, par un petit orifice, avec une solution saturée de chlorure de potassium contenue dans le tube extérieur. Une électrode métallique inerte est plongée dans la pâte. Le contact avec la solution d'analyte s'établit au travers d'un verre fritté, d'une fibre poreuse ou d'un disque de Vycor® poreux soudé à l'extrémité du tube extérieur.



**Figure 2 : Schéma d'une électrode commerciale au calomel saturé**

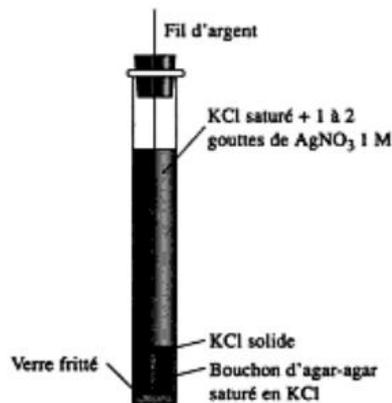
La figure 3 représente une électrode au calomel saturé qui peut aisément être construite à l'aide de matériaux courants. Une jonction électrolytique (voir paragraphe 1.2 chapitre I) assure le contact électrique avec la solution d'analyte.



**Figure 3 : Electrode au calomel saturé construite à l'aide d'un matériel disponible dans tout laboratoire**

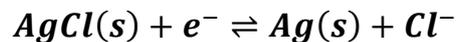
## 2.2 Les électrodes de référence argent-chlorure d'argent

Un système analogue à l'électrode au calomel saturé est celui constitué par une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en chlorure de potassium et en chlorure d'argent :



**Figure 4 : Schéma d'une électrode argent-chlorure d'argent**

La demi-réaction est

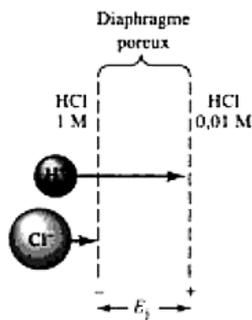


Le potentiel de cette électrode vaut +0.199V (vs ESH) à 25°C.

Des électrodes argent-chlorure d'argent de différentes tailles et formes sont disponibles sur le marché (tableau 1). La figure 4 représente une électrode de ce type, simple et de construction aisée.

## 3. LES POTENTIELS DE JONCTION LIQUIDE

Un potentiel de jonction liquide se développe au niveau de l'interface qui sépare deux solutions d'électrolyte de compositions différentes. La figure 5 représente une jonction liquide extrêmement simple constituée par deux solutions d'acide chlorhydrique respectivement 1 M et 0,01 M. Une barrière poreuse inerte, telle qu'une plaque de verre fritté, empêche le mélange des deux solutions.



**Figure 5 : représentation schématique d'une jonction liquide, montrant l'origine du potentiel de jonction  $E_j$ . La longueur des flèches correspond à la mobilité relative des deux ions.**

Les ions  $H^+$  et  $Cl^-$  ont tendance à diffuser à travers cette interface, de la solution la plus concentrée vers la plus diluée. La force qui agit sur chaque ion est proportionnelle à sa différence d'activité entre les deux solutions. Dans l'exemple choisi, les ions  $H^+$  sont beaucoup plus mobiles que les ions  $Cl^-$ . Ils diffusent par conséquent plus rapidement, ce qui entraîne la séparation des charges que montre la figure 5. La zone la plus diluée de l'interface se charge positivement en raison de la diffusion plus rapide des ions  $H^+$ . Il s'ensuit que le côté concentré acquiert une charge négative résultant de l'excès d'ions  $Cl^-$  moins mobiles. Le champ électrique qui se développe a pour effet de ralentir les ions les plus rapides ( $H^+$ ) et d'accélérer les plus lents ( $Cl^-$ ) de sorte qu'un régime stationnaire tend à s'établir.

La différence de potentiel résultant de la séparation de charges peut atteindre plusieurs dizaines de millivolts.

On peut minimiser l'importance de ce potentiel en plaçant une jonction électrolytique entre les deux solutions. Cette jonction est d'autant plus efficace que les mobilités des anions et des cations qui la constituent sont proches et que leurs concentrations sont élevées. Une solution saturée de chlorure de potassium remplit très bien ces deux conditions. Le potentiel de jonction  $E_j$  d'un tel pont n'excède pas quelques millivolts.

Toutes les cellules utilisées pour les mesures potentiométriques contiennent une jonction électrolytique entre l'électrode de référence et la solution d'analyte.

Comme on l'a noté, les incertitudes relatives à la valeur du potentiel de jonction de ce pont fixent une limite ultime à l'exactitude des mesures potentiométriques.

## 4 LES ÉLECTRODES INDICATRICES

Une électrode indicatrice idéale répond rapidement et de manière reproductible aux variations de concentration de l'analyte. Bien qu'aucune électrode indicatrice ne soit absolument spécifique, on en produit actuellement plusieurs dont la sélectivité est remarquable. Il en existe trois types distincts : les électrodes métalliques, celles à membrane sélective et les transistors sélectifs à effet de champ.

### 4.1 Les électrodes indicatrices métalliques

On classe habituellement les électrodes indicatrices métalliques en électrodes de première espèce, électrodes de deuxième espèce et électrodes rédox inertes.

#### Électrodes de première espèce

Une électrode de première espèce est une électrode de métal pur qui est en équilibre direct avec son cation présent en solution. Une seule réaction est impliquée. L'équilibre entre un métal  $X$  et son cation  $X^{n+}$  s'écrit



avec

$$E_{ind} = E_{X^{n+}/X}^0 - \frac{0.0592}{n} \log\left(\frac{1}{a_{X^{n+}}}\right) = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0.0592}{n} \log a_{X^{n+}} \quad (2)$$

où  $E_{ind}$  est le potentiel rédox de l'électrode métallique et  $a_{X^{n+}}$  l'activité de l'ion (soit approximativement sa concentration molaire,  $[X^{n+}]$ ).

On exprime souvent le potentiel de l'électrode indicatrice en termes de la fonction  $p$  du cation (figure 6).

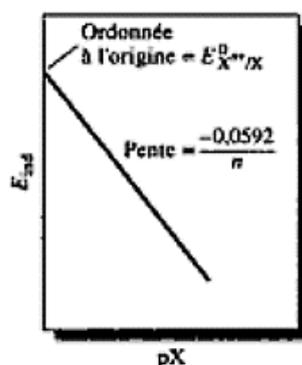


Figure 6 : Graphique de l'équation 3 pour une électrode de première espèce à 25°C.

En combinant la définition de  $pX$  avec l'équation 2, on obtient

$$E_{ind} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0.0592}{n} \log a_{X^{n+}} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0.0592}{n} \log pX \quad (3)$$

Les électrodes indicatrices de première espèce sont rarement utilisées en analyse potentiométriques pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elles ne sont pas très sélectives et répondent non seulement à leurs propres cations, mais aussi à d'autres cations plus facilement réductibles. Par exemple, on ne peut pas utiliser une électrode de cuivre pour doser les ions cuivre(II) en présence d'ions argent(I) qui se réduiraient spontanément à la surface du cuivre. Par ailleurs, plusieurs électrodes métalliques, comme le zinc et le cadmium, ne peuvent être employées qu'en solution neutre ou basique parce qu'elles se dissolvent en présence d'acide.

En outre, certains métaux s'oxydent tellement facilement que leur utilisation est limitée aux solutions préalablement désoxygénées. Enfin, certains métaux durs tels que le fer, le chrome, le cobalt et le nickel, ne donnent pas de potentiels reproductibles. En outre, pour ces métaux, les graphiques du potentiel d'électrode en fonction de  $pX$  ont des pentes qui diffèrent des valeurs théoriques (soit  $-0,0592/n$ ) d'une manière appréciable et irrégulière. Il s'ensuit que les seuls systèmes d'électrode de première espèce utilisables sont  $Ag/Ag^+$  et  $Hg/Hg^{2+}_2$  en solution neutre et  $Cu/Cu^{2+}$ ,  $Zn/Zn^{2+}$ ,  $Cd/Cd^{2+}$ ,  $Bi/Bi^{3+}$ ,  $Tl/Tl^+$  et  $Pb/Pb^{2+}$  en solution désoxygénée.

### Électrodes de deuxième espèce

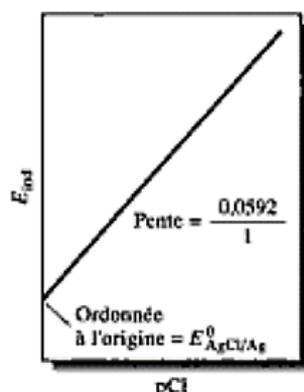
Les métaux servent non seulement d'électrodes indicatrices pour leurs propres cations, mais ils répondent également aux activités des anions qui forment des précipités peu solubles ou des complexes stables avec ces cations, Par exemple, le potentiel d'une électrode d'argent répond de manière reproductible à la concentration en ion chlorure dans une solution saturée en chlorure d'argent. Dans ce cas, la réaction d'électrode peut s'écrire



L'équation de Nernst pour cet équilibre est

$$E_{ind} = E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{0.0592}{1} \log a_{Cl^-} = +0.222 + 0.0592 pCl \quad (4)$$

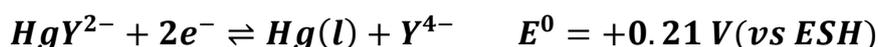
L'équation 4 montre que le potentiel d'une électrode d'argent est proportionnel à  $pCl$ , c'est-à-dire au logarithme changé de signe de l'activité en ion chlorure. Il s'ensuit que, pourvu que la solution soit saturée en chlorure d'argent, l'électrode d'argent peut servir d'électrode indicatrice de deuxième espèce pour l'ion chlorure (figure 7).



**Figure 7 : Graphique de l'équation 4 pour une électrode de deuxième espèce impliquant  $Cl^-$ .**

Notez que pour une électrode de ce type, le signe du terme logarithmique est l'inverse de celui d'une électrode de première espèce (comparez les équations 3 et 4).

Le mercure peut servir d'électrode indicatrice de deuxième espèce vis-à-vis de l'anion  $Y^{4-}$  de l'EDTA. Lorsqu'on ajoute une petite quantité de  $HgY^{2-}$  à une solution qui contient  $Y^{4-}$ , la demi-réaction à l'électrode de mercure est



avec

$$E_{ind} = 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}} \right)$$

La constante de formation de  $HgY^{2-}$  est très grande ( $6,3 \times 10^{21}$ ), de sorte que la concentration du complexe reste pratiquement constante dans un grand domaine de concentrations de  $Y^{4-}$ . L'équation de Nernst s'écrit ici

$$E_{ind} = K - \frac{0.0592}{2} \log a_{Y^{4-}} = K + \frac{0.0592}{2} pY \quad (5)$$

avec

$$K = 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log a_{HgY^{2-}}$$

L'électrode de mercure constitue une électrode de deuxième espèce bien adaptée aux titrages à l'EDTA.

### Électrodes métalliques inertes indicatrices de systèmes rédox

Un conducteur inerte tel que le platine, l'or, le palladium ou le carbone, répond au potentiel du système rédox avec lequel il est en contact. À titre d'exemple, le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant du cérium(III) et du cérium(IV) vaut

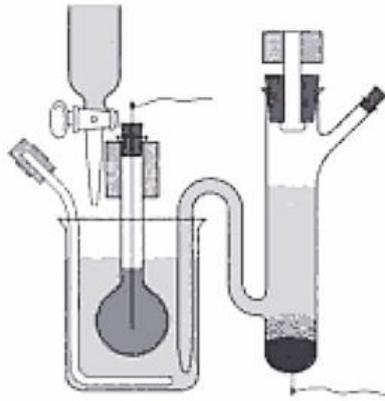
$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + \frac{0.0592}{1} \log \left( \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}} \right)$$

### 4.2 Les électrodes à membrane <sup>2</sup>

La méthode la plus commode et la plus commune pour déterminer le **pH** consiste à mesurer le potentiel qui se développe à travers une membrane de verre mince qui sépare deux solutions d'acidité différente. Cette mesure est basée sur un phénomène mentionné pour la première fois en 1906 et étudié depuis lors de manière approfondie par de nombreux chercheurs, Il en résulte que l'on explique assez correctement la sensibilité et la sélectivité de telles membranes vis-à-vis des ions  $H^+$ . Cette compréhension a conduit au développement d'autres types de membranes qui répondent sélectivement à plus de deux douzaines d'autres ions.

Les électrodes à membrane sont parfois appelées *électrodes de p-ion* parce que les données qu'elles permettent d'obtenir se présentent habituellement sous forme de fonctions **p**, telles que **pH**, **pCa** ou **pNO<sub>3</sub>**. Dans ce paragraphe, on examinera plusieurs types de telles membranes.

Il est important de souligner d'emblée que les électrodes à membrane diffèrent fondamentalement des électrodes métalliques tant par leur conception que par leur principe. Pour illustrer ces différences, nous discuterons de l'électrode de verre destinée aux mesures de **pH**.



**Figure 8 : la première électrode de verre (D'après Haber et Klemeseiwicz, Z. Phys. Chem., 1909, 65, 385.)**

2 Quelques références pour plus d'informations sur ce sujet sont A. Evans, *Potentiometry and Ion Selective Electrodes*, New York:Wiley,1987; *Ion-Selective Methodology*. A. K. Covington, Ed. Boca Raton, FL : CRC Press, 1979 ; R. P. Buck, dans *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. J. D. M. Bockris, B. C. Conway. H. E. Yeager, Eds., VoL 8, Chapitre 3. New York; Plenum Press, 1984 ; J.Koryta, *Ions, Electrodes and Membranes*, 2e ed. New York : Wiley,1991.

#### **4.3 L'électrode de verre indicatrice de pH**

La figure 9 représente la cellule mise en œuvre, Elle est constituée d'une électrode indicatrice de verre et d'une électrode de référence au calomel saturé, plongeant toutes deux dans une solution de **pH** inconnu. L'électrode indicatrice est constituée d'une membrane de verre mince, répondant aux ions  $H^+$ , qui est soudée à l'extrémité d'un tube en verre à paroi épaisse ou d'un tube en plastique. Ce tube contient un petit volume d'acide chlorhydrique dilué, saturé en chlorure d'argent (dans certaines électrodes, la solution interne est un tampon imbibé d'une solution de chlorure). Un fil d'argent plongeant dans cette solution forme une électrode de référence argent-chlorure d'argent qui est connectée à la borne positive d'un voltmètre. L'électrode au calomel est connectée à l'autre borne.

La figure 9 et le schéma de la figure 10 montrent que l'électrode de verre contient deux électrodes de référence : (1) une électrode externe au calomel et (2) une électrode interne argent-chlorure d'argent. Bien que l'électrode de référence interne fasse partie de l'électrode de verre, elle ne constitue pas l'élément sensible au **pH**. En fait, *c'est uniquement la mince membrane de verre à l'extrémité de l'électrode qui répond aux ions  $H^+$* .

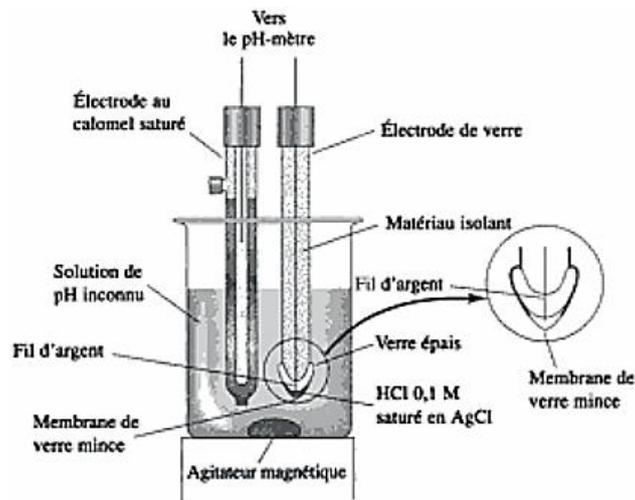


Figure 9 : système d'électrodes pour la mesure du pH.

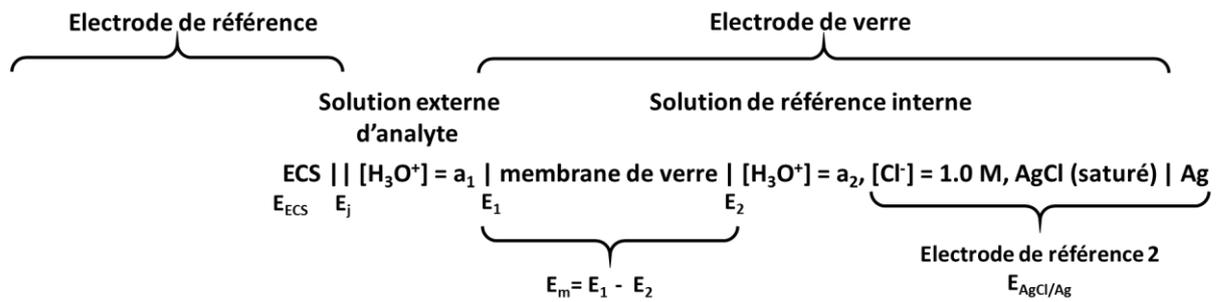


Figure 10 : Schéma d'ensemble d'une cellule de pH-métrie