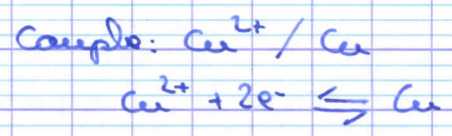
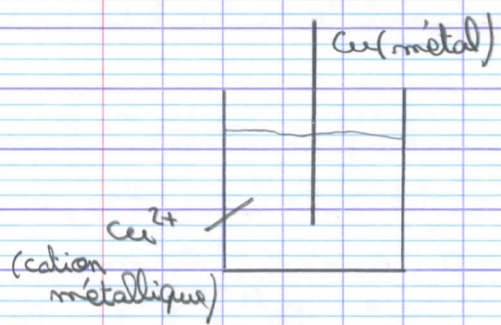
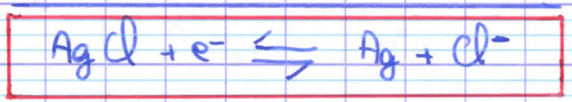
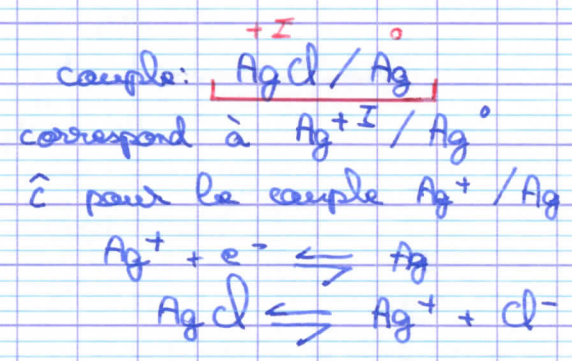
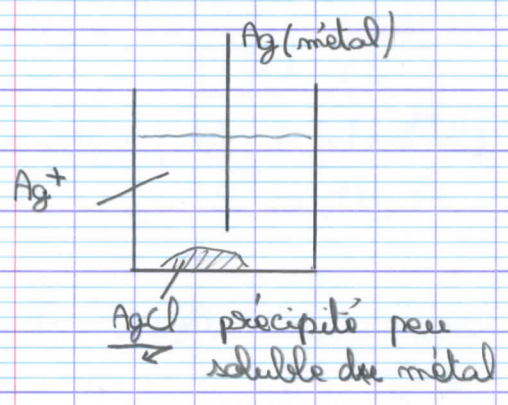


III Potentiel d'électrode

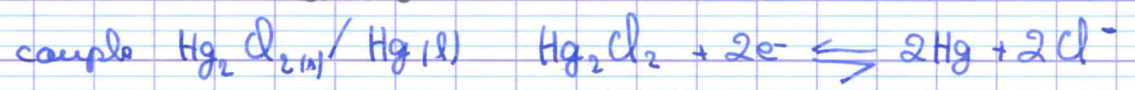
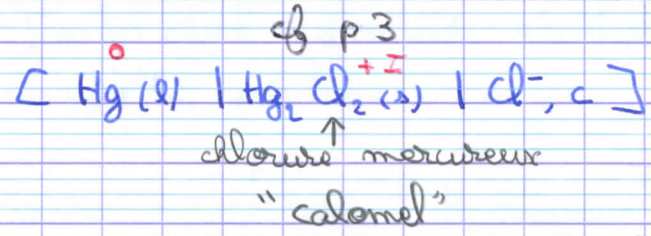
2) a. Electrode de 1^{er} espèce: [Cu(s) | Cu²⁺, c]



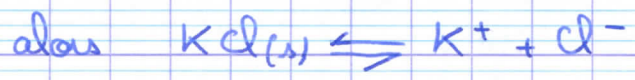
b. Electrode de 2^e espèce: [Ag(s) | AgCl(s) | Cl⁻, c]



Exemple important: Electrode au calomel (E.C)



⇒ lorsque la solution en Cl⁻ est SATURÉE en KCl on parle d'électrode au calomel saturée (E.C.S).

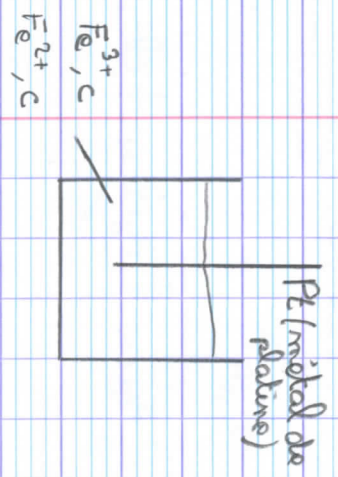


$$K_s = [K^+][Cl^-] = [Cl^-]^2$$

$$\rightarrow [Cl^-] = \sqrt{K_s}$$

Δ l'ECES est importante car elle sert d'électrode de référence.

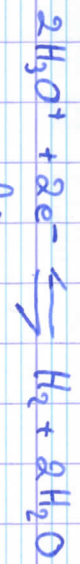
e- Electrode de 3^e espèce [Pt | Fe³⁺, e⁻; Fe²⁺, e⁻]



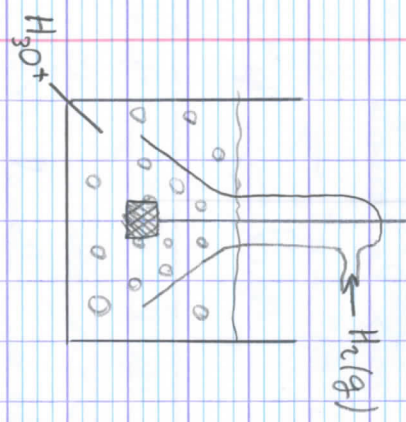
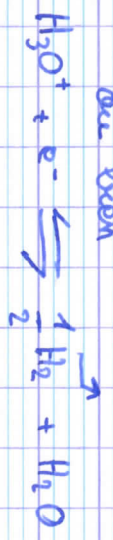
Exemple important: l'électrode à (dis)hydrogène



Compte $H_3O^+ / H_2(g)$



ou bien



↳ Intéressant: Electrode standard à hydrogène (ESH)
 ↳ autre électrode de référence

IV Gamme de Nernst

* Potential électrique d'1 electrode contenant les espèces Ox et Red du couple Red/Ox.



activité: d'1 espèce A_i : $a(A_i) = \frac{[A_i]}{C_0}$ $C_0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$
 si A_i est une soluté

• $a(A_i) = 1$ si A_i est un solvant (ex: H_2O)

si A_i est une phase liquide pure
 valeur pure

• $a(A_i) = \frac{P(A_i)}{P_0}$ si A_i est un gaz avec $P_0 = 1 \text{ bar}$

$P(A_i) = \text{press}^\circ$ possible de A_i

Potential des couple

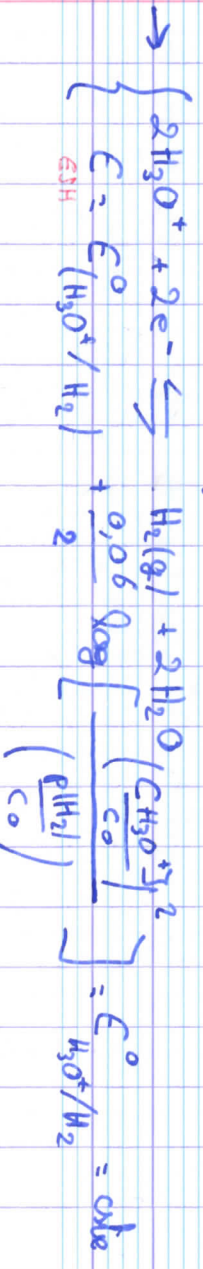
$$\rightarrow E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n} \ln \left(\frac{V_{\text{Ox}} \prod a_{A_i}^{\nu_i}}{V_{\text{red}} \prod a_{A_j}^{\nu_j}} \right)$$

$25^\circ \text{C} \rightarrow E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,05}{n} \log \left(\frac{\dots}{\dots} \right)$
 potential STANDARD \rightarrow
 du couple Ox/Red \rightarrow valeur d'electrons transférés

* Electrode Standard à Hydrogene

$$\rightarrow P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$$

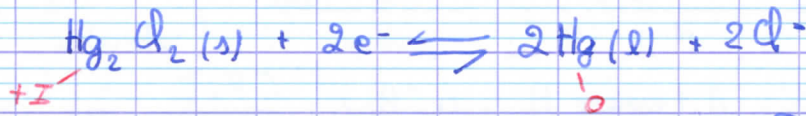
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol. L}^{-1}$$



$$E = E_{\text{ESH}}^{\circ} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^{\circ} = \text{cste} = 0\text{V}$$

↑ choix de l'origine des potentiels standards

* Electrode au calomel saturée en KCl:

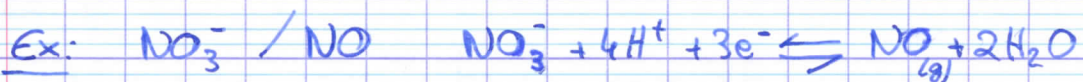


$$\begin{aligned} E_{\text{ECS}} &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}))}{a(\text{Hg}(\text{l}))^2 a(\text{Cl}^-)^2} \right] \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\circ} + 0,03 \log \left[\frac{1}{1 \cdot (\text{Cl}^-)^2} \right] \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\circ} - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

$$E_{\text{ECS saturée}} \rightarrow = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\circ} - 0,06 \log \sqrt{K_s}$$

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\circ} + 0,03 \text{p}K_s = \text{cste}$$

↳ électrode de référence



$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log \left[\frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{P(\text{NO}) \cdot 1} \right]$$

4) Potentiel standard d'un couple: détermination à partir des E° de 2 autres couples

↳ cf Ex SA4_4 (p 18)