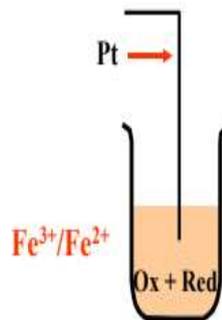


FILIÈRE
Sciences et Génie des Matériaux

Applications de Corrosion et durabilité

Expériences illustrant la notion d'électrode-Mesures de Potentiels.



Encadré par :

Dr. GUETTARI .F

2024/2025

Objectifs

- ✓ Réaliser différents types d'électrodes ;
- ✓ Mesurer le potentiel d'électrodes par rapport à une électrode de référence.
- ✓ Suivre l'évolution du potentiel au cours du temps et discuter sa stabilité.
- ✓ Vérification de la loi de Nernst

I. Introduction

D'un point de vue général, et par définition, une électrode est un conducteur qui permet d'amener ou d'évacuer le courant. En chimie, les électrodes sont utilisées pour faire des mesures de différence de potentiel, ou pour fournir un courant dans le cas de l'électrolyse. La grande famille de réaction chimique à laquelle les électrodes sont rattachées est l'oxydoréduction (échange d'électrons).

I.1. Électrode de première espèce

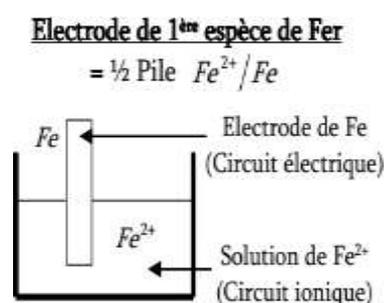
Ce type d'électrode est constitué d'un métal plongeant dans une solution contenant l'un de ces ions. L'électrode constitue un des éléments du couple redox, elle est donc directement impliquée dans la réaction d'oxydoréduction par exemple, Zn^{2+}/Zn . Comme la mesure directe du potentiel de l'électrode est impossible, nous allons ajouter une deuxième électrode encore appelé électrode de référence, dont le potentiel est fixe et connu. Nous pourrions alors mesurer la ddp entre les deux électrodes.

$$E = E_{(M^{n+}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]$$

$$E = E_{(M^{n+}/M)}^0 + \frac{0,06}{n} \log[M^{n+}]$$

Ce potentiel est fonction de la concentration c de la solution. Nous noterons donc la demi-pile correspondante sous la forme : $M_{(s)} | M^{n+}$.

Exemple 1 : Une électrode de 1^{ère} espèce Fe^{2+} / Fe



Exemple 2 : les électrodes de la pile Daniell sont des électrodes de première espèce, $Cu_{(s)} | Cu^{2+}$ et $Zn_{(s)} | Zn^{2+}$. Citons encore le cas d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent $Ag_{(s)} | Ag^+$.

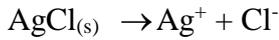
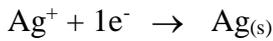
Notons enfin que deux électrodes d'un même couple, à des concentrations différentes, forment une pile que l'on appelle alors **pile de concentration**.

I.2. Électrode de deuxième espèce :

Il s'agit d'un métal mis en contact avec un sel solide du même métal par l'intermédiaire d'une solution électrolyte contenant un sel à anion commun.

Exemple 1 : Une électrode en argent (Ag), en contact avec du chlorure d'argent (AgCl), plongeant dans une solution de chlorure de potassium (KCl).

Le couple rédox est Ag^+ / Ag , la concentration en ions Ag^+ étant déterminée par la présence du précipité. Notant K_s le produit de solubilité de $AgCl$ (s), nous avons alors :



$$E = E^0_{(Ag^+/Ag)} + 0,06 \log [Ag^+]$$

$$K_s = [Ag^+] [Cl^-]$$

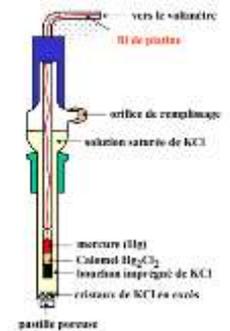
$$E = E^0_{(Ag^+/Ag)} + 0,06 \log \frac{K_s}{Cl^-} = E^0_{(Ag^+/Ag)} + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [Cl^-]$$

Le potentiel d'une telle électrode ne dépend que de la température et de la concentration en anion Cl^- . Cette électrode, nommée par simplification électrode au chlorure d'argent, sera notée :

$Ag/AgCl_{(s)}|Cl^-$.

Exemple 2 : Electrode au calomel Hg_2Cl_2 : une électrode de référence très stable

Mesure du potentiel : on plonge l'électrode de référence dans la solution de l'électrode dont on veut mesurer son potentiel selon la figure suivante :



On applique la relation suivante pour déduire la valeur du potentiel :

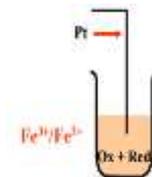
$$U_{mesurée} = E_{électrode} - E_{référence}$$

$$E_{électrode} = U_{mesurée} + E_{référence}$$

I.3. Électrode de troisième espèce

Ce type d'électrodes est constitué d'un métal inattaquable (Pt ou graphite) dans une solution comme contenant l'oxydant et le réducteur du couple. $Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

$$\text{D'après la relation de Nernst : } E_{Pt} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



Le potentiel d'électrode dépend, en plus de la température, de la nature chimique du métal et des concentrations en ions fer (II) et fer (III). Nous noterons donc cette électrode de la façon suivante : $Pt | Fe^{3+} | Fe^{2+}$

Le potentiel de l'électrode de platine et donc sensible au rapport des concentrations des deux espèces. Cette électrode pourra donc être utilisée dans un dosage potentiométrique.

II. Etude Expérimentale

II.1. Produits et matériel

- Solution de sulfate de cuivre 5.10^{-4} ; 10^{-3} ; 5.10^{-3} et 10^{-1} mol.l⁻¹

-Acide sulfurique.

-Électrode au calomel saturé muni d'une allonge remplie de KNO₃ saturé ou électrode au chlorure d'argent, sera notée : $Ag / AgCl / Cl^-$

-Electrodes de Cu et Zn

-Béchers

-Millivoltmètre ; éventuellement, un bain thermostaté, réglage à 25 °C.

II.2. Mode Opérateur

II.2.1. Mesure de potentiel et étude de la stabilité du potentiel d'abondant :

- Nettoyer l'électrode de cuivre par immersion dans l'acide sulfurique puis lavage à l'eau.
- Mesurer le potentiel E de l'électrode par rapport à celui de l'électrode de référence lorsque les deux électrodes sont introduites dans la solution de sulfate de cuivre 0,1 M.
- Suivre l'évolution du potentiel pendant 20 à 30 mn.

II.2.2. Etude de l'influence de la concentration de la solution sur le potentiel :

- Mesurer le potentiel E de l'électrode par rapport à celui de l'électrode de référence lorsque les deux électrodes sont introduites successivement, et dans l'ordre des concentrations indiquées, dans les solutions d'ion de cuivre de 5.10^{-4} à 10^{-2} mol.l⁻¹.
- Veiller à ce que les solutions soient à une température identique. Éventuellement, thermostatier.
- Tracer la courbe $E=f(\lg [Cu^{2+}])$. En déduire la valeur de la pente et celle du potentiel normal E^0 du couple Cu^{2+}/Cu .

II.3. Résultats et discussion

- Déterminer le potentiel de l'électrode de cuivre. Comparer la valeur trouvée par la valeur calculée en appliquant la relation de Nernst.
- Présenter l'évolution du potentiel au cours du temps sur papier millimétré et discuter les résultats.
- Tracer la courbe $E=f(\lg [Cu^{2+}])$. En déduire la valeur de la pente et celle du potentiel normal E^0 du couple Cu^{2+}/Cu .

II.4. Conclusion

Concluez en donnant le maximum de renseignements sur ce projet d'application.