

République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCE ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et techniques

Filière : chimie

Spécialité : génie de procédés

Presenté par : BAHDI hadjra & HADJ SAD Aïcha

Thème

Èlectrodes de références

Soutenu le 25 Juin 2009

Devant le jury composé de :

M.	KHALAF abd elhamid	MA	Président
M.	LAOUINI salah eddine	MA	Examinateur
M.	BEN HAWA boubaker	Dr.	Encadreur

2008-2009

Résumé

Dans ce travail on était arrivé à donner des notions générales sur la thermodynamique appliquée dans la théorie des électrodes de références.

On a abordé les différents types des électrodes de façon générale; une représentation de la jonction électrode solutions a été mise en évidence dans ce travail. Le mode de fonctionnement et la structure de différents types des électrodes de référence ainsi que leurs domaines d'application ont été exposés dans ce travail.

Introduction général

La voltamperometrie et l'impédancemètrie sont deux techniques très utiles dans la détermination des grandeurs caractéristiques d'un système électrochimique une des caractéristiques intéressantes de l'électrochimie organique par exemple est le pouvoir réduire ou oxyder sélectivement une partie (fonction) d'une molécule tout en laissant intact le reste de cette dernière. il est donc intéressant de connaître les gammes de potentiels dans lesquelles se réduisent ou s'oxydent les principales fonction et molécules classiques de la chimie. Une telle caractérisation se fait toujours dans une cellule à trois électrodes que des difficultés qui ne sont pas faciles à surmonter en effet:

Le simple fait de vouloir simultanément contrôler la tension entre électrode de mesure et électrode de référence et mesure l'intensité que traverse l'électrode de mesure pose une double difficulté : la première est la résistance non nulle de la partie de circuit que sépare ces deux électrodes : la solution d'analyse ayant une résistivité finie (typiquement t une dizaine d' $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ auminimun) et les deux électrodes étant à une distance finie (de l'ordre de quelques millimètres au moins), la résistance correspondante est de l'ordre de quelques dizaines d'ohms au moins pour des électrodes millimétriques. Ainsi , dès que l'intensité du courant atteint des valeurs supérieures au mA , la chute de potentiel entre les deux électrodes devient de l'ordre de quelques dizaines de mV, valeur non négligeable par rapport à la valeur de la tension à impose . Il en résulte qu'un montage comprenant seulement deux électrodes ne permet pas de contrôler précisément la tension à leur bornes en présence d'un courant important les traversant , du fait de l'existence d'une chute ohmique non négligeable entre les deux électrodes . La deuxième difficulté provient du fait que , dans un circuit à deux électrodes , l'électrode de référence se trouve par courue par les même courant que l'électrode de mesure. Il en résulte ,pour les courants important (de l'ordre du mA ou

plus), une polarisation de l'électrode de référence et la dégradation rapide de ses performances.

Il est possible de remédier ce double problème en introduisant dans le circuit une troisième électrode , dite électrode auxiliaire (ou contre électrode) .Le principal rôle de cette électrode est de permettre le passage du courant traversant l'électrode de mesure , sans passer par l'électrode de référence (en quelque sorte , l'électrode auxiliaire permet de «fermer le circuit ») : ainsi , l'électrode de référence n'est pas polarisée et la portion de circuit entre électrode de mesure et l'électrode de référence ne contribue que faiblement à la chute ohmique due à la résistance non nulle de la solution électrolytique. Dans un montage à 3 électrodes , on appelle électrode de travail l'électrode dont on contrôle (ou dont on mesure)le potentiel par rapport à l'électrode de référence l'autre électrode étant appelée électrode auxiliaire ou contre-électrode .

Dans le cas d' une seule électrode , on ne peut pas mesurer le potentiel de cet électrode par un appareil voltmètre par exemple , parce que il faut relier les deux sondes de voltmètre à deux bornes . donc il faut utiliser autre électrode à potentiel connue cette électrode est dite électrode de référence ce qui fait l'objet de ce travail.

Dans ce travail avant d'aborder l'électrode de référence il est très commode de faire appelle à quelques conceptions et généralités de base permettant l'accès à comprendre le rôle et mode de travail de ces électrodes qui fers l'objet du premier chapitre.

-le premier chapitre exposera une généralité sur l'oxydoréduction et les équations régissant ces réactions.

-dans le deuxième chapitre on étudiera d'une façon générale les électrodes en contact avec les solutions. La formation du couche double et les réactions aux électrodes et le potentiel aux électrode feront partie de ce chapitre.

-le troisième chapitre est consacré uniquement aux électrodes de références. on donnera quelques définitions et le mode de travail;aussi des exemple des électrodes de référence feront partie de ce chapitre une application d'utilisation pour déterminer quelques potentiels des réaction d'oxydoréduction aura lieu dans ce chapitre.

On termine par une conclusion mettant en valeur ce travail.

Chapitre I : Généralité

I-1- Oxydo-Réduction

I-1-1-Définition:

Comme les réaction acidobasiques, les réactions d'oxydoréduction constituent une grande catégorie des réaction chimiques.

A l'origine les définitions d'une oxydation ou d'une réduction étaient liées à la présence d'oxygène.

a- la définition la plus simple d'une réaction d'oxydation est la fixation d'oxygène sur un corps pur, simple ou composé, minéral ou organique pouvant intervenir en phase homogène ou hétérogène.

Exemple: $\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{MgO}$

b- la réduction est l'inverse d'une réaction d'oxydation c'est-à-dire une perte d'oxygène,

Exemple : $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{Fe}_2 + 4 \text{O}_2$

I-1-2 Oxydants et Réducteurs selon le perte d'ion le gain d'électrons :

-Un oxydant est un réactif capable de provoquer une oxydation , c'est donc espèce capable de recevoir d'une autre espèce un ou plusieurs électron (s).

Exemple I_2 : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-$, $\text{H}^+ : \text{H}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$

-Un réducteur est un réactif capable de provoquer une réduction c'est donc une espèce capable de céder à une autre espèce un ou plusieurs électron (s)

Exemple Fe^{2+} : $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$, $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

généralement , le couple redox est représenté par :



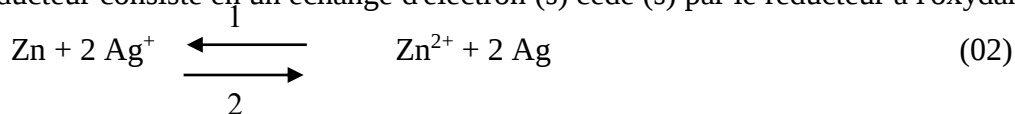
ox : oxydant (ou la forme oxydée)

Red : Réducteur (ou la forme réduite)

n : Nombre d'électrons (e^-) captés par l'oxydant(sens1) ou cédés par le réducteur (sens 2).

I-1-3 Réactions d'oxydoréduction.

Sur la base des définitions précédentes, une réaction entre un oxydant et un réducteur consiste en un échange d'électron (s) cédé (s) par le réducteur à l'oxydant.



cette réaction peut se décomposer en deux demi-réactions.

Oxydation du zinc :

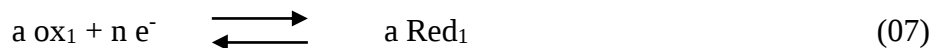
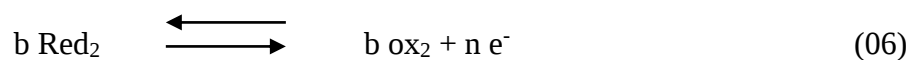
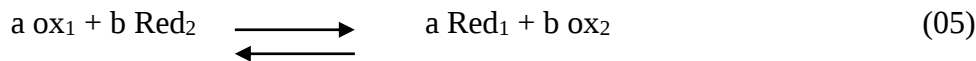


Réduction des ions Ag^+ :



-Le bilan est le suivant :

Un atome de zinc oxydé pour que 2 ions Ag^+ réduits donc une réaction d'oxydoréduction peut être représentée d'une façon générale par l'équation



I-1-4 Nombre d'oxydation.

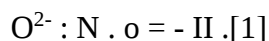
Un élément peut exister dans ses diverses combinaisons , avec des états d'oxydations (ou de réductions) différents : ou passe de l'un à l'autre par de réactions d'oxydation ou de réduction , pour caractériser l'état d'oxydation d'un élément dans une combinaison donnée ou attribue à ce dernier un nombre d'oxydation .

Les règles suivantes permettent de fixer les valeurs du nombre d'oxydation dans les différents cas qui peuvent se présenter.

-a: atome isole neutre : par définition Nombre d'oxydation = 0

-b: ion simple :

Nombre d'oxydation = valeur algébrique de sa charge exemple :



-c: ion composé : $[\text{AM}]^+$

On attribue à l'oxygène le nombre (–II) à l'hydrogène le nombre (+I) et la somme de tous les nombres d'oxydation des éléments de l'ion composé doit être égaliser à sa charge .

I-2-Potentiel Chimique μ [2] :

Avant l'étudier du potentiel chimique il faut connaître les deux fonctions thermodynamiques suivantes : F et G .

Leur rôle en thermodynamique est si important qu'on leur a donne un nom, par définition, on appelle :

Fonction de Helmotz ou énergie libre , la fonction $F = U - TS$ (08)

Fonction de Gibbs ou enthalpie libre, la fonction $G = H - TS$ (09)

F et G sont des fonctions d'état car U, H et S sont des fonctions d'état et T une variable d'état intensive, F et G sont des énergies et s'expriment en joules dans le système intern-

ational . F et G sont les énergies libres de se manifester , une fois déduites les pertes dues à l'entropie .

F correspond au stock d'énergie U diminuée de l'énergie dégradée TS .

G correspond au stock d'énergie H diminuée de l'énergie dégradée TS .

On peut donc écrire les deux expressions différentielles :

$$dF = -P dV - SdT + \delta w - T\delta S_{\text{créé}} \quad (10)$$

$$dG = V dP - SdT + \delta w - T\delta S_{\text{créé}} \quad (11)$$

I-2-1-Définition de grandeurs molaires partielles :

Avant de définir de façon précise une grandeur molaire partielle ,il faut noter que ,dans les faits ,les variables intensives «température T et pression p » sont toujours privilégiées. Une grandeur comme le volume de système précédent est alors sous la dépendance de quatre variables d'état :

- La température et la pression
- La quantité, en mol,de l'espèce 1 soit n_1 ,
- La quantité, en mol,de l'espèce 2 soit n_2 ,

Ce que l'on peut écrire sous la forme $V(T, p, \dots, n_1, n_2)$, et plus généralement :

$$V(T, p, \dots, n_i, \dots).$$

Réunissant k système identique de ce type , on a , à l'évidence :

$$V(T, p, \dots, kn_i, \dots) = k \cdot V(T, p, \dots, n_i, \dots) \quad (12)$$

Ce qui traduit le fait qu'ici , le volume est une fonction homogène de degré 1 par rapport aux quantités de substance (nombre de mole) , avec pour la coefficient k une valeur arbitraire.

Soit de même une fonction Y ,fonction homogène de degré 1 des quantités de substance n , donc vérifiant :

$$Y(T, p, \dots, kn_i, \dots) = k \cdot Y(T, p, \dots, n_i, \dots). \quad (13)$$

On nomme grandeur molaire partielle y_i :

- Associé à la fonction Y ,
- Fonction homogène de degré 1 des quantités de substances n_i ,la dérivé partielle de Y par rapport à n_i ,les variables d'état T , et $n_{j \neq i}$ étant maintenus constantes soit :

$$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (14)$$

On peut alors écrire la différentielle de Y sous la forme :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_i} \cdot dp + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \cdot dn_i. \quad (15)$$

On peut alors appliquer à de telles fonctions l'identité d'Euler qui conduit à un résultat particulièrement important .On retrouve facilement cette identité en dérivant la relation de définition :

$$Y(T, p, \dots kn_i \dots) = k \cdot Y(T, p, \dots n_i \dots) \quad (16)$$

Par rapport au coefficient k , toutes les autres variables étant maintenues constantes .On obtient , la température et la pression étant par essence des variables intensives :

$$\sum_i \frac{dY(T, p, \dots kn_i \dots)}{d(kn_i)} \cdot \frac{d(kn_i)}{dk} = Y(T, p, \dots n_i \dots) \quad (17)$$

Soit , compte tenu de la définition de la grandeur molaire partielle y_i :

$$\sum_i y_i n_i = Y(T, p, \dots n_i \dots) \quad (18)$$

Qu'on écrit plus volontiers :

$$Y(T, p, \dots n_i \dots) = \sum_i y_i n_i \quad (19)$$

Ainsi on associe à une fonction Y , fonction homogène de degré 1, donc grandeur extensive , un ensemble de dérivées premières par rapport aux quantités de substance, fonctions homogènes de degré zéro, c'est-à-dire un ensemble de grandeurs intensives.[3]

I-2-2 Définition du potentiel chimique μ :

Soit $G(p, T, n_i)$ l'enthalpie libre d'un système chimique en coordonnées de Gibbs. L'enthalpie libre molaire partielle de l'espèce chimique A_i à une pression p et une température T est donnée par $g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$ (20)

En chimie g_i joue un rôle important et, comme nous le verrons plus loin, ce rôle est analogue à celui du potentiel électrique vis-à-vis d'une charge électrique, par analogie g_i est appelée potentiel chimique et on le représente par le symbole μ_i ; Ainsi par définition on a pour un constituant A_i dans un système chimique donné μ_i est potentiel chimique

$$\text{de } A_i ; \mu_i = g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (21)$$

μ_i : s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$ dans le système international . L'enthalpie libre totale du système pour une pression et une température données est donc :

$$(22) \quad G = \sum_i G_i = \sum_i (n_i g_i) = \sum_i (n_i \mu_i)$$

I-2-3 Expression de G en fonction du potentiel chimique μ :

Comme $G(p, T, n_i)$ est une fonction d'état on peut exprimer sa variation élémentaire dG sous la forme mathématique d'une différentielle totale en fonction des variables indépendantes p, T, n_i du système formé par les espèces chimiques et avec quelques remplacements, on obtient :

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \right] dp + \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right] dT + \sum_i (\mu_i dn_i) \quad (23)$$

et par l'égalité avec l'expression général de la variation élémentaire d'enthalpie libre :

$$dG = Vdp - SdT + \delta w - T\delta S_{\text{réé}} \quad (24)$$

on a donc, la différentielle de dG peut alors s'écrire sous la forme :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i (\mu_i dn_i) \quad (I-25)$$

Si la composition du système chimique reste constante, alors :

$$dn_i = 0 \text{ et } dG = Vdp - SdT \quad (26)$$

I-2-4 Expressions de dU , dH et dF en fonction du potentiel chimique μ :

Il suffit d'exprimer U, H , et F en fonction de G et de différentier le résultat obtenu.

Nous résumons les résultats pour les quatre fonctions Thermodynamiques.

$$du = -pdv + Tds + \sum_i (\mu_i dn_i) \quad (27)$$

$$dH = vdp + Tds + \sum_i (\mu_i dn_i) \quad (28)$$

$$dF = -pdv - SdT + \sum_i (\mu_i dn_i) \quad (29)$$

$$dG = vdp - SdT + \sum_i (\mu_i dn_i) \quad (30)$$

ces relations montrent que μ_i peut s'exprimer de différentes façons, en effet les différentielles partielles par rapport à n_i dans les quatre expressions précédentes permettent d'écrire directement :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{v, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{v, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (31)$$

I-2-5 Relations de Gibbs – Duhem:

Pour un système chimique dans un état donné on trouve après le différentiel de l'enthalpie libre, la variation élémentaire et puis la relation :

$$\sum_i (n_i d\mu_i) = vdp - SdT \quad (32)$$

cette relation est appelée relation de Gibbs - Duhem.

Donc la relation de Gibbs – Duhem : $\sum_i (n_i d\mu_i) = vdp - SdT$ (33)

En particulier à pression et température constantes $\sum_i (n_i d\mu_i) = 0$.

I-2-6 L'expression de potentiel chimique pour quelque constituants .

I-2-6-1 Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée (liquide ou solide).

On a vu que l'enthalpie libre d'un corps pur condensé est pratiquement indépendante de la pression et ne dépend que de la température .Si G_m^* est l'enthalpie libre molaire du corps pur condensé à une température constant T, on a pour n moles de celui-ci

$$G = n G_m^* \quad \text{d'où} \quad \mu^* = \frac{\partial G}{\partial n} = G_m^* = \frac{G}{n} \quad (34)$$

L'astérisque " * " indique que le potentiel chimique est celui du corps pur .

La potentiel chimique d'un corps pur condensé est donc l'enthalpie libre molaire de celui-ci , dans ces conditions l'enthalpie libre de n moles de ce corps pur à l'état condensé est donnée par : $G = nG^* = n\mu^*$ (35)

I-2-6-2 Potentiel chimique d'un constituant dans une solution liquide :

Une solution est un mélange liquide ou solide , nous ne considérerons que les mélanges liquides , comme pour les gaz on peut définir des solutions dites idéales qui suivent des lois simples et servent de référence pour étudier des solutions réelles . Considérons d'abord un corps pur A liquide , en équilibre avec sa vapeur que nous assimilerons pratiquement à un gaz parfait.

Comme il y a équilibre liquide – vapeur , la pression du gaz est la pression de vapeur saturante $P_{v,A}$ de A , on peut donc écrire les potentiels chimiques de A dans chaque phase.

Dans la phase liquide : $\mu_A(\ell) = \mu_A^*(\ell)$ (36)

Dans la phase gazeuse : $\mu_A(g) = \mu^\circ + RT \ln\left(\frac{P_{v,A}}{P^\circ}\right)$ (37)

A l'équilibre $\mu_A(\ell) = \mu_A(g)$ donc : $\mu_A^*(\ell) = \mu^\circ + RT \ln\left(\frac{P_{v,A}}{P^\circ}\right)$ (38)

pour une solution constituée par des espèces chimiques A,B,C. En équilibre avec sa vapeur , par supposition que le mélange gazeux est pratiquement idéal donc pour l'espèce gazeuse A_i dans le mélange gazeux idéal :

$$\mu_i(g) = \mu_i(\ell) = \mu_i^*(\ell) + RT \ln\left(\frac{P_{A_i}}{P^\circ}\right) = \mu_{A_i}(\ell) \quad (39)$$

En fin on a : $\mu_i(g) = \mu_i(\ell) = \mu_i^*(\ell) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P_{v,i}}\right)$ (40)

Cette relation permet le calcul du potentiel chimique du constituant A_i en solution .[2]

I-2-7-Influence de la température sur le potentiel chimique :

La nature physique du système (phase gazeuse ou phase condensée) n'intervient pas ici , et il apparaît deux solution pour traduire l'influence de la température sur le potentiel chimique standard .

En utilisant l'entropie molaire d'abord , la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -s_i \quad (41)$$

conduit pour un corps pur à :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s^*(T, P) \quad (42)$$

Ce qui ,dans les conditions standard, permet d'écrire:

$$\frac{\partial \mu^0}{\partial T} = -s^*(T, P_{ref}) = -s_m^0(T) \quad (43)$$

$$d'où : \mu_{T'}^0 - \mu_T^0 = -\int_T^{T'} s_m^0(T) dT. \quad (44)$$

cette expression conduit à des calculs assez compliqués , car on sait que l'entropie molaire est elle-même très dépendante de la température, et que les capacités calorifiques molaires qui interviennent en dépendent aussi.

Donc,dès que l'on travaille sur plage de température un peu grande ,les calculs exigent des intégrations pénibles et sont assez ardues ,même programmés .

Sur un domaine de température moins grand, on pourra toujours se satisfaire d'une approximation assez courante , en considérant que l'entropie molaire ne varie pas trop dans le domaine de température considéré . Alors :

$$\mu_{T'}^0 - \mu_T^0 = -s_m^0(T'-T) \quad (45)$$

La deuxième voie ,qui semble moins performante au départ, consiste à utiliser la relation de Gibbs-Helmhotz:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right)_{p, n_i} = -\frac{h_i}{T^2} \Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_T^0}{T} \right) = -\frac{h^0}{T^2} \quad (46)$$

Le travail d'intégration est tout aussi pénible si on prend un domaine de température trop grand .Mais on peut resserrer l'intervalle et considérer, comme nous venons de le voir, que l'enthalpie molaire du corps pur ne varie pas trop avec la température.

À vrai dire, ce qui rend plus usuel le passage par cette voie, est que, dans de nombreuses relations, ce n'est pas le potentiel chimique qui importe, mais le rapport μ/T . [3]

I-3- Potentiel Electrochimique

Pour connaître le potentiel électrochimique, il faut identifier premièrement les fonctions thermodynamiques électrochimiques.

I-3-1 Fonctions thermodynamiques électrochimiques :

Dans un système monophasé à un potentiel ϕ non nul et comportant une charge électrique totale q , l'énergie potentielle électrique correspondante est $W_{\text{elec}} = q \phi$ (algébriquement). Cette énergie fait partie du stock d'énergie interne du système au même titre que les autres types d'énergie. Cette contribution joue un rôle important en électrochimie, et pour bien la distinguer du reste du stock d'énergie du système on a l'habitude de l'écrire à part dans l'expression de l'énergie interne du système.

$U_{\text{système}} = U$, s'il n'y a pas de contribution électrostatique.

$$U_{\text{système}} = U + q \phi \quad (47)$$

s'il y a une contribution électrochimique.

Par définition on appelle énergie interne électrochimique $\bar{U}$ la quantité :

$$\bar{U} = U + q \phi \quad (48)$$

Où $\bar{U}$: énergie interne électrochimique.

U : contribution des phénomènes non électriques à l'énergie interne.

$q \phi$: contribution de l'énergie potentielle électrique à l'énergie interne.

$\bar{U}$ est une fonction d'état, car U et $q \phi$ sont des fonctions d'état ($q \phi$ est une fonction d'état car ϕ est une grandeur d'état intensive et q une grandeur d'état extensive).

L'expression de l'énergie interne électrochimique est général car si q ou ϕ sont nuls, on retrouve alors l'expression des systèmes purement chimiques.

Toutes les autres fonctions thermodynamiques auront le même terme supplémentaire.

$$\bar{H} = \bar{U} + pV = (U + q\phi) + pV = H + q\phi \quad (49)$$

$$\bar{F} = \bar{U} - TS = (U + q\phi) - TS = F + q\phi \quad (50)$$

$$\bar{G} = \bar{H} - TS = (H + q\phi) - TS = G + q\phi \quad (51)$$

I-3-2 Expression de l'enthalpie libre électrochimique :

$\bar{G}$ d'un système chimique :

Pour un système chimique monophasé au potentiel ϕ comportant des espèces chargées; Si n_i est la quantité de l'espèce chargée A^{z_i} (z_i est positif pour un cation et négatif pour un anion).

L'enthalpie libre électrochimique du système monophasé peut s'écrire.

$$\bar{G} = G + q\phi = G + F \phi \sum_i n_i z_i \quad (52)$$

$F = 96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ faraday} = 1F$.

$G = \sum G(\alpha)$ est l'enthalpie libre purement chimique indépendante de la contribution électrique, alors l'expression générale de l'enthalpie libre électrochimique d'un système polyphasé.

$$\bar{G} = G + F \sum_{\alpha} \sum (\Phi_{(\alpha)} n_{i(\alpha)} z_i) \quad (53)$$

I-3-3 Potentiel électrochimique :

Les propriétés des fonctions thermodynamique classiques s'appliquent aux fonctions thermodynamique électrochimique puisque ce sont les mêmes fonctions écrites différemment (avec un terme supplémentaire). Le potentiel chimique μ , devient le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$. Ainsi en partant de l'enthalpie libre électrochimique d'un système chimique sous sa forme général donnée par la relation précédente. Le potentiel électrochimique du constituant A_i dans la phase α :

$$\bar{\mu}_{s(\alpha)} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_{i(\alpha)}} \right)_{p,T,n_{j(\beta)}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i(\alpha)}} \right)_{p,T,n_{j(\beta)}} + z_i F \Phi_{(\alpha)} \quad (54)$$

Où $n_{j(B)}$: est le nombre de moles de toutes les espèces dans chaque phase sauf dans la phase α ou $n_j \neq n_i$.

l'expression du potentiel électrochimique de A_i dans la phase α : [2]

$$\bar{\mu}_{s(\alpha)} = \mu_{i(\alpha)} + z_i F \phi_{(\alpha)} \quad (55)$$

Ce résultat s'applique à toutes les espèces, qu'elles soient chargées ou non:

- Dans les cas d'espèces neutres, $z_i = 0$, le potentiel électrochimique $\bar{\mu}_i$ s'identifie simplement au potentiel chimique μ_i .
- Dans les cas des ions, la partie chimique du potentiel électrochimique sera écrite de la manière habituelle :

$$\mu(i) = \mu^{\theta}(i) + RT \ln a_i \quad (56)$$

où a_i : est l'activité de l'espèce i

Et, en solution diluée ; on admettra, que l'activité a_i peut être confondue avec le contenu : C_i / C° (avec $C^{\circ} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Et c_i : est la concentration de l'espèce A_i .

Les solutions d'électrolytes sont des conducteurs électriques, elles peuvent donc être portées à un potentiel Φ , différent de Zéro.

Plus généralement, lorsque l'on a affaire à un composé $A_m B_n$, l'égalité des potentiels chimiques du corps en solution et des ions qui le constituent s'écrit :

$$\mu (A_m B_n) = m \mu (A) + n \mu (B) \quad (57)$$

$$\text{Ceci impose } \mu^0(A_m B_n) = m \mu^0(A) + n \mu^0(B) \quad (58)$$

$$\text{entraîne : } (A_m B_n) = (A)^m \cdot (B)^n$$

La relation entre activités n'apporte pas d'informations nouvelles, elle correspond seulement à une écriture déférente des réactions chimiques en solution.

Lorsqu'un soluté peut exister simultanément sous plusieurs formes en solution, des l'écriture équilibres assure cette indispensable cohérence. Ainsi, dans l'exemple la solubilité d'un monoacide faible ΔH donne le potentiel chimique de l'espèce AH solide est égal, à la fois, à celui de l'espèce AH dissoute et à la somme des potentiels chimiques des ions A^- et H^+ :

$$\mu(AH_{\text{solide}}) = \mu(AH_{\text{aqu.}}) = \mu(A^-) + \mu(H^+) \quad (59)$$

Mais on ne peut savoir a priori quelle est la part des formes dissociée et non dissociée, seule l'expérience pouvant renseigner sur ce point (en donnant la valeur de K, où : constant de la réaction).

On retiendra a cet exemple que l'enthalpie libre d'une entité chimique peut être exprimée aussi bien à partir de l'espèce considérée globalement qu' à partir des éléments (au sens large) qui la constituent; sans qu'il soit nécessaire de savoir si cette divisions en éléments a effectivement lieu totalement, partiellement ou même pas du tout.

Ce qui revient à assumer que les trois espèces, si elles existent, sont en équilibre.

I-3-4 Cas des métaux :

Pour décrire les échanges de charges ayant lieu avec un conducteur métallique, on est amené à faire intervenir les électrons appartenant à ce métal. Ceci conduit très naturellement à envisager une décomposition (découpage) de l'enthalpie libre globale du métal en celle de ses constituants ions et électrons (même si ce découpage peut apparaître fictif). On posera donc:

$$\mu(M) = \mu(M^{z+}) + z \mu(e^-_M) \quad (60)$$

La condition d'égalité des potentiels chimiques peut encore être précisée. En effet , le potentiel chimique du Métal M (pur) ne dépend que de la température et non de la masse ou de la forme de l'échantillon .C'est donc une constante :

$$\mu(M) = \mu^0(M) \quad (61)$$

Il en est de même en ce qui concerne les ions M^{z+} du métal dont l'énergie ne dépend que de la structure du réseau du métal et non de la quantité ou de la forme globale de l'échantillon .Soit :

$$\mu(M^{z+}_M) = \mu^0(M^{z+}_M) \quad (62)$$

Il en découle que la potentiel chimique des électrons dans un métal est également une constante (qui dépend de la température et de la température du métal).

selon la relation :

$$\mu^\circ(M) \equiv \mu^\circ(M^{z+}_M) + z \cdot \mu^\circ(e^-_M) \quad (63)$$

Le potentiel électrochimique des électrons dans le métal sera donc lié au potentiel électrique ϕ_M de ce métal par :

$$\mu^\circ(e^-_M) \equiv \mu^\circ(e^-_M) - F \cdot \phi_M \quad [z(e^-) = -1] \quad (64)$$

L'enthalpie libre totale du système peut alors s'écrire en fonction des potentiel chimiques:

$$\bar{G} = \sum_{\alpha} \bar{G}(\alpha) = \sum_{\alpha} \sum_i n_{i(\alpha)} \bar{\mu}_{i(\alpha)} = \sum_{\alpha} \sum_i n_{i(\alpha)} \mu_{i(\alpha)} + \sum_{\alpha} \sum_i (n_{i(\alpha)} z_i \Phi_{(\alpha)}) \quad (65)$$

I-3-5 Jonctions liquide –liquide :

En dehors des divers types d'interfaces , il en est un que l'on retrouve fréquemment dans les montages expérimentaux ,c'est celui qui consiste à placer deux conducteurs liquides en série .On réalise ainsi ce que l'on appelle une jonction liquide –liquide.

Lorsque les liquides mis au contact sont susceptibles de se mélanger (on dit qu'ils sont miscibles) il faut faire en sorte que se mélange se produise aussi peu que possible et ne concerne qu'une zone limitée de ces fluides. Pour cela ; On a recours à divers types de montages quel'on peut classer en deux catégories :

D'une part ceux qui permettent une diffusion libre , d'autre part ceux qui ne permettent qu'une diffusion limitée.

Dans le premier cas , les liquides sont simplement juxtaposés et on limite les possibilités de mélange en ne laissant qu'une surface de contact assez faible.

En s'arrangeant pour le contact ait lieu à l'intérieur ou l'extrémité d'un tube capillaire il est possible d'empêcher l'écoulement et on peut, inversement, renouveler périodiquement la zone de contact en laissant s'écouler le contenu du capillaire après avoir séparé les solutions.

Dans le deuxième cas, la diffusion restreinte (ou limité) est obtenue réalisant le contact entre les solutions à travers une paroi poreuse (papier, tissu , grés, laine de verre, verre fritté, ...) ou à travers un gel, ce qui n'empêche pas d'avoir recours, dans la plupart des cas, à une surface de contact limitée. Ces montages ont l'inconvénient se présenter une résistance électrique importante mais ils ne sont pas distingués à être parcourus par un courant. Comme ils n'interviennent qu'à l'occasion de mesure de différences de potentiel, il suffit de les utiliser avec des appareils de mesure possédant une impédance élevée. Les différences de potentiel associées à ce type de jonctions

trouvent leur origine dans les mouvements spontanés des ions (la diffusion) .Sous l'effet de l'agitation thermique, chaque type d'ion a, en effet, tendance à passer du milieu où il est le plus concentré vers le milieu où il est le plus dilué : c'est ce que l'on appelle la diffusion (le solvant est supposé être le même dans les deux milieux). On ne s'intéressera, ici, qu'aux conditions particulières qui permettent d'obtenir une différence de potentiel pratiquement indépendante du temps (au moins pendant un temps limité).

Pour simplifier l'explication, on peut supposer que le système ne comporte qu'un électrolyte situé initialement d'un seul côté de la jonction .il n'y a pas de raison, a priori , pour que les deux types d'ions constituant cet électrolyte aient la même mobilité .Par conséquent l'espèce la plus rapide pénétrera dans la zone initialement vide avec un peu d'avance sur l'autre espèce .Il y aura donc une région de l'espace contenant un excès de charges positives et, par conséquent, une autre région de l'espace comportant l'excès complémentaire de charges négatives.

Cette distribution aura pour effet de faire apparaître un champ électrique E et il est facile de se rendre compte que celui-ci, s'il était seul, impliquerait des mouvements de sens opposé. Il jouera donc un rôle modérateur et son influence aura pour effet de diminuer la vitesse de diffusion de l'espèce la plus rapide et d'accélérer celle de l'espèce la plus lente. L'accumulation de charges d'un même type, en avant du front de diffusion , entraîne une croissance de ce champ antagoniste jusqu'à ce que les vitesses de diffusion des deux types d'ions deviennent égales.

A partir de cet instant, la diffusion cesse de faire apparaître de nouvelles charges (mais elle persiste)et la différence de potentiel apparue entre les deux régions de l'espace cesse de croître. Le système a atteint un état stationnaire et la différence de potentiel, appelée potentiel de diffusion, garde une valeur sensiblement constante (qui n'évoluera que très lentement en même temps que se modifieront les compositions des deux solutions situées de part et d'autre de la jonction).

Lorsqu'il y a plusieurs électrolytes de part et d'autre de la jonction, le phénomène est plus complexe mais il évolue de même manière. Il suffit de savoir que, si l'une des solutions contient un électrolyte à une concentration largement plus élevée que celles de tous les autres, la diffusion de cet électrolyte constitue le phénomène principal et impose pratiquement la valeur de la différence de potentiel. Ce cas est le seul qui sera considéré par la suite.

L'intérêt de la propriété qui vient d'être exposée peut être présenté de la manière suivante:le potentiel de jonction entre une solution concentrée et une solution diluée est

pratiquement indépendant de la nature et de la concentration des espèce figurant dans la solution dilué; il ne dépend que de la solution concentrée .[4]

Chapitre : II ELECTRODE

II-1 Définition:

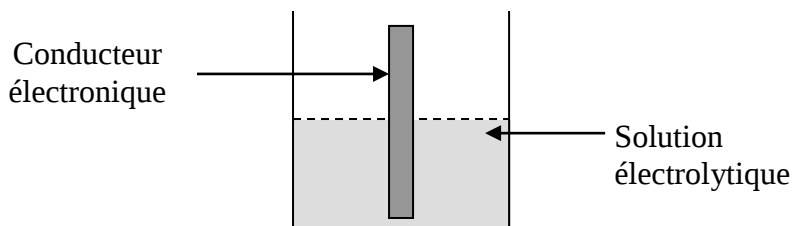


Figure II-1: *électrode dans une solution*

Une électrode ou demi pile (demi cellule électrochimique) est un système diphasé constitué d'une phase solide (conducteur électronique : métal ou graphite), au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte (sel dissous dans l'eau ou dans un solvant organique, sel fondu a haute température oxyde métallique à conduction ionique également à haute température, polymère conducteur, ionique).[2]

La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface. D'autre phases peuvent éventuellement être présenter a cette interface : phase gazeuse ou composé peu soluble, d'une autre façon on peut appeler interface la surface géométrique séparant deux phases (deux dimensions) et interface la zone d'espace très mince (trois dimensions) qui sépare les deux phases. Le type considérée dans la suite du texte est constituée d'un métal au contact d'une solution aqueuse.[5]

II-1-2 La couche double électrique à l'électrode :

A l'interface métal – solution, il y a réarrangement des charge et il en résulte une différence de potentiel (d.d.p) interracial.

C'est l'origine de cette d.d.p. que nous allons étudier dans le cas de quelques électrodes types, mais on se suffit ici par cas de l'électrode est un métal ionisable comme exempl- e. Considérons un métal électriquement isolé plongé dans un solvant ionisant (l'eau par exemple). Comme le solvant est ionisant , les ions superficiels du métal en contact avec le solvant tendent a passer en solution sous forme de cations selon la réaction

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \quad (66)$$

ils laissent sur le métal leurs électrons et il apparaît une distribution superficielle de charges négatives sur la surface du métal. Cette distribution retient les cations métalliques près de l'interface et ce d'autant plus que la charge du métal à l'interface devient plus négative près de l'électrode on obtient rapidement l'équilibre:



L'ensemble de ces deux distributions est assimilable à un condensateur plan: C'est la couche double électrique de Helmholtz. Le potentiel électrique $\phi_{(M)}$ du métal est plus petit que celui $\phi_{(S)}$ de la solution.

Du fait de l'agitation thermique, l'ensemble n'est pas aussi rigide et les cations peuvent s'éloigner plus ou moins de l'interface. On a une charge d'espace décroissante tout au long d'une zone qu'on appelle couche diffuse de Gouy-Chapman ou le potentiel varie selon le schéma :

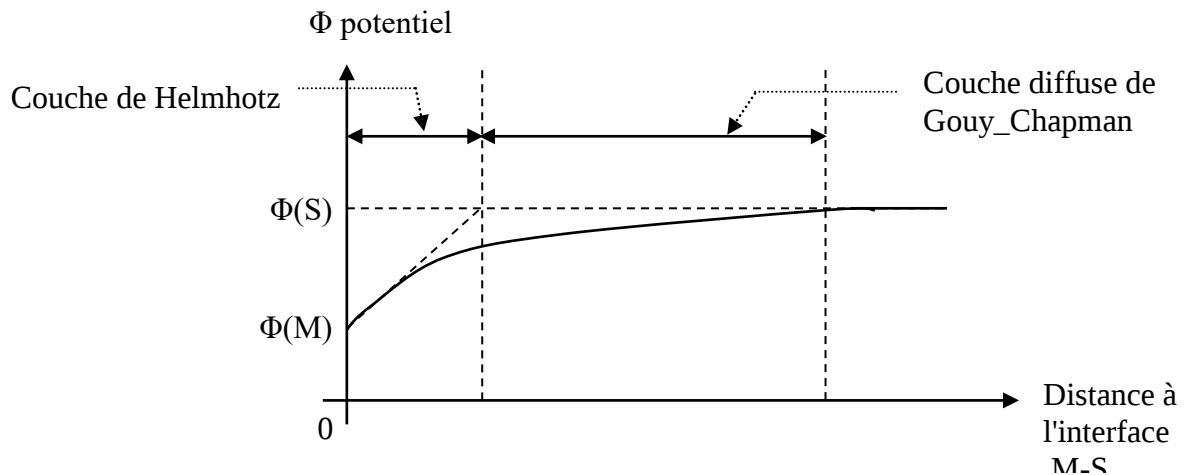


Figure II-2: Distribution du potentiel électrique à l'interface métal ionisable - solution.

Ou: M-S représente metal-solution.

Il s'établit finalement entre l'électrode et le sein de la solution une différence de potentiel que l'on appelle tension absolue ou potentiel absolu e_{abs} de l'électrode

$$e_{abs} = \Delta \phi = \phi_{(m\acute{e}tal)} - \phi_{(solution)} \quad (68)$$

II-1-3 Réaction D'électrode :

La réaction susceptible de se produire à l'interface entre une espèce oxydante OX et une espèce réductrice Red d'un couple oxydoréduction (OX / Red) est appelée " réaction d'électrode ". On associe à la réaction d'électrode la demi équation électronique suivante écrite par convention dans le sens de la réduction :



avec (Π_{ox}) et (Π_{Red}) coefficients stoechiométriques respectifs des espèces OX et Red ils sont positifs. n : coefficients stoechiométriques de l'électron e. n est positif. Donc on peut dire que à l'électrode on a une réaction électrochimique polyphasée avec échange d'électrons entre l'électrode métallique et les espèces chimiques en solution. L'équation bilan électrochimiques à l'électrode s'écrit conventionnellement sous forme de réduction quand elle est lue de gauche à droite (sens1) en distinguant les électrons des autres constituants (atomes, molécules, ou ions), on a l'écriture classique de la réaction :

$$\sum_i \nu_i' A_i' + n e^- = \sum_i \nu_i'' A_i'' \quad (70)$$

où : A_i' "réactifs" , A_i'' "produits" et ν_i' , ν_i'' sont les coefficients

II-1-4- Différence de potentiel interfaciale à la l'électrode ou potentiel absolu de l'électrode :

II-1-4-1 Définition de tension d'absolu d'électrode :

Considérons une réaction électrochimique sur l'électrode métallique ou a lieu un échange d'électrons entre le métal et les espèces électrochimique en solution. Les électrons libres ne peuvent exister que dans la phase métallique de l'électrode. Les espèces ioniques ne peuvent exister qu'en solution .Il est intéressant de live que (la solution peut contenir aussi un gaz).

Donc il existe entre un métal (M) plongé dans une solution une différence de potentiel (ddp) interfaciale égale a la différence des potentiels internes des deux phases appelée tension absolue de l'électrode : $\phi_m - \phi_s$

Nous avons vu que la différence de potentiel interfaciale à l'électrode ($\phi_m - \phi_s$) est par définition la tension absolue e_{abs} de l'électrode; soit ici

$$e_{abs} = \Phi_{(m)} - \Phi_{(s)} = \frac{\mu_e(M)}{F} - \frac{1}{nF} \sum_i (\nu_i \mu_i) \quad (71)$$

où : $U_{e(M)}$: est le potentiel chimique de l'électron dans la métal, il est caractéristique de ce métal.

$\sum_i (\nu_i u_i) = \Delta_r G_{Red}$: est l'enthalpie libre molaire de la réaction de réduction purement chimique, c'est-à-dire sans tenir compte des électrons.

II-1-4-2 Expression de la d.d.p. interfaciale d'une électrode .

La d.d.p. entre l'électrode métallique et la solution, c'est-à-dire e_{abs} de l'électrode, s'écrit généralement en fonction des activités, dans le cas d'une électrode formée par un conducteur métallique inattaquable (inerte), plongeant dans une solution contenant un couple redox dissous. Sur l'électrode on a l'équilibre :



Potentiel absolu d'une électrode: [2]

$$e_{abs} = e_{abs}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad (72)$$

II-2 Potentiel d'une électrode :

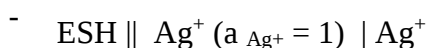
Lorsque le métal M est plongé dans un solvant polaire, tel que l'eau, les ions superficiels M^{z+} tendent à passer en solution en laissant derrière eux une charge négative constituée par les $z e^-$ restés attachés au réseau solide.

Mais ces charges négatives, ainsi créées à la surface du métal, maintiennent les ions à courte distance et il se constitue une couche d'ions, plus ou moins diffuse, qui forme, avec les électrons superficiels, une double couche de Helmholtz, comme nous montrons précédemment.

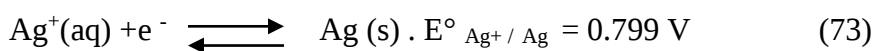
Cette interface chargée constitue l'électrode proprement parlée. C'est au travers de cette double couche qu'a lieu la réaction d'oxydoréduction entre un métal et ses ions. C'est encore à cause de cette double couche que le métal se trouve porté à un potentiel électrique négatif par rapport à la solution de ses ions, potentiel auquel on donne le nom de potentiel d'électrode $E_{M^{z+}/M}$ du couple M^{z+}/M . On observe que ce potentiel est algébriquement d'autant plus grand que le couple correspondant est plus fortement oxydant, de plus, sa valeur dépend de l'activité des ions M^{z+} en solution. Dans ce qui suit on va déterminer le potentiel standard et faire connaître l'équation de Nernst.

II-2-1 Potentiel standard d'électrode :

Comme pour l'électrode à hydrogène saturée (l'ESH), le potentiel standard d'une électrode E^0 est défini comme celui qui s'établit, en général à 25°C, lorsque les activités des deux constituants du couple redox sont unitaires par exemple, la pile



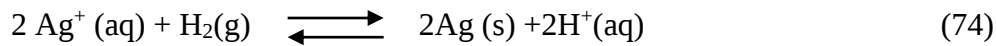
Présente une force électromotrice de +0.799V. Cette différence de potentiel (à courant nul) est par définition, le potentiel standard du couple redox Ag^+/Ag , représenté



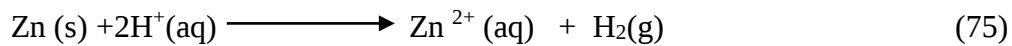
Cette électrode, comme beaucoup d'autres, est constituée d'un barreau métallique en équilibre avec ses ions, l'activité des ions Ag^+ en solution peut être déterminée avec précision et l'activité des atomes Ag dans le solide est unitaire aux conditions standard comme dans tout solide ou liquide purs.

A noter aussi que l'électrode standard d'argent est positive par rapport à l'ESH en d'autres

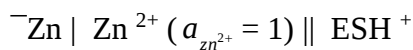
termes puisque $(E^+ - E^-) > 0$ la variation de l'énergie de Gibbs de la cellule électrochimique ainsi constituée est négative et le système fonctionne spontanément comme pile s'il évolue librement. La réaction globale de la cellule débitant un courant est donc représentée par l'équation:



L'argent est réduit tandis que le dihydrogène s'oxyde dans les mêmes conditions, une pile constituée d'une électrode standard de cuivre et l'ESH développe une force électromotrice de +0,342V et une électrode de zinc présente un potentiel standard de -0,762V. Ainsi, la cellule électrochimique formée d'une électrode de zinc et d'une ESH évolue spontanément dans le sens inverse de la pile ESH || Ag⁺ | Ag. hors de son évolution spontanée, dans le sens inverse de celui de la pile ESH || Ag⁺ | Ag. lors de son évolution spontanée, la réaction globale de la cellule conduit à la réduction des ions H⁺ et à l'oxydation du Zinc:



Et la pile est représentée par le schéma:



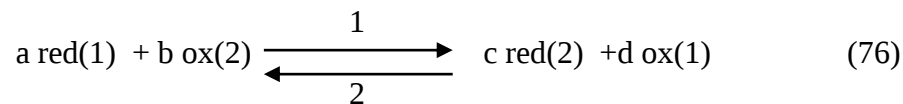
Où : ESH⁺ représente le pôle positif

Zn représente le pôle négatif

Les potentiels standard d'électrode peuvent alors être classés dans l'ordre décroissant de leur valeur.[6]

II-2-2 Equation de Nernst:

Considérons l'équilibre d'oxydo-réduction :



A, b, c et d étant coefficients stoechiométriques.

Quantitativement, on sait que la réaction d'oxydoréduction précédente s'accompagne d'une variation d'énergie de Gibbs puisque la température et la pression sont constantes.

L'expression de cette variation est donnée par l'expression :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log \frac{[\text{red}(1)]^c [\text{ox}(2)]^d}{[\text{red}(2)]^a [\text{ox}(1)]^b} \quad (77)$$

$$\text{Où: } \Delta G = -nF\Delta E \quad (78)$$

$$\text{.dans les conditions standard : } \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (79)$$

-En divisant les deux membres par -nF, il vient:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{red}(1)]^c [\text{ox}(2)]^d}{[\text{red}(2)]^a [\text{ox}(1)]^b} \quad (80)$$

Cette expression est appelée formule ou équation de Nernst.

On peut écrire cette équation à d'autre façon comme suite :

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red(2)}^c a_{ox(1)}^d}{a_{red(1)}^a a_{ox(2)}^b} \quad (81)$$

Elle est valable dans le cas des solutions diluées qui donne le potentiel des électrodes.[7]

II-2-3 Potentiel d'électrode :

On ne sait pas mesurer le potentiel absolu d'une électrode mais on sait mesurer une différence de potentiel entre 2 électrodes, on peut donc mesurer un potentiel relatif en cherchant la différence de potentiel entre l'électrode considérée et une électrode choisie comme référence (citons par exemple l'électrode de référence de l'hydrogène saturé). par définition cette différence est une force électromotrice d'une cellule galvanique dans laquelle l'électrode de gauche est une ESH et où l'électrode de droite est l'électrode considérée.

L'équation de Nernst donne une expression du potentiel d'oxydoréduction.

Soit la demi-équation de l'électrode :



Le couple redox est alors caractérisé par un potentiel d'électrode E , dont la valeur est donnée par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]} \quad (83)$$

Où [ox], [Red] sont les concentrations de l'oxydant et du réducteur dans la solution ;

T : température en Kelvin (K);

R : constante de gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J/K.mol}$) ;

F : constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C}$) ;

E° : potentiel standard du couple redox.

Si l'on est à 25°C , soit 298 K , la formule de Nernst devient :

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]} \quad (84)$$

E^0 est le potentiel normal, ou standard, du « couple redox »; il caractérise le pouvoir oxydant de la forme oxydée, ou le pouvoir réducteur de la forme réduite, et ne dépend que de la température. Ainsi, on ordonne les couples redox selon la valeur de leur potentiel normal d'oxydoréduction : plus ce potentiel est élevé, plus le pouvoir oxydant de la forme oxydée est important.

II-3 Les différents types d'électrode de référence :

II-3-1 Electrodes indicatrices:

L'électrode indicatrice idéale répond rapidement et de manière reproductible aux variations de concentration de l'espèce en solution concentrée. bien qu'aucune électrode

ne soit absolument spécifique à une espèce quelle que soit sa concentration, on trouve actuellement des électrodes indicatrices commerciales dont la sélectivité est remarquable. On en distingue trois types : les électrodes métalliques, les électrodes à membrane sélective et les transistors sélectifs à effet de champ.

Les électrodes dont nous avons parlé sont des électrodes de première espèce. Une seule réaction est impliquée et l'équilibre entre un métal M et son cation M^{n+} , par exemple, s'écrit : $M^{n+}(aq) + ne^- = M(s)$, avec

$$(85) E_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Ces électrodes sont rarement employées à des fins d'analyse parce qu'elles ne sont pas très sélectives et que leur utilisation est souvent limitée à des solutions pas trop agressives.

Par contre, les électrodes métalliques peuvent répondre aux activités des anions qui forment des précipités peu solubles ou des complexes stables avec leurs cations. Par exemple, l'électrode d'argent répond de manière reproductible à la concentration en ion chlorure dans une solution saturée en (AgCl), comme le montre l'expression du potentiel de cette électrode. On parle alors d'électrodes de deuxième espèce, l'électrode d'argent servant d'électrode indicatrice pour l'ion chlorure.

II-3-2 Electrode de travail:

Les électrodes de travail très fragiles, ont une surface régulière bien polie (ou activée) et une géométrie bien définie. Elles sont en platine, en or ou en carbone vitreux. Il est possible de les faire tourner (électrodes tournantes).

Elles peuvent être aussi en mercure dont la surface est renouvelée en permanence par la chute de mercure (électrode à goutte de mercure).

Ces électrodes sont utilisées surtout en recherche dans les études de voltampérométrie, d'ampérovoltamétrie, de voltammétrie cyclique Ces méthodes utilisent la relation entre le courant et le potentiel d'un système électrochimique. Le courant n'est souvent pas nul.

II-3-3 Electrode de référence :

Une électrode de référence a un potentiel constant quelles que soient les conditions de mesure. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence et le type de la jonction électrolytique.

Les électrodes à double jonction sont utilisées pour éviter toute contamination de l'échantillon par les ions Cl^- ou K^+ . [8]

Chapitre III: Electrode de référence:

III-1-Définition :

Les électrodes de référence doivent présenter des caractéristiques leur permettant d'être idéalement non polarisables, c'est-à-dire de garder un potentiel constant quel que soit le courant qui les traverse. ce potentiel est connu avec exactitude une condition préalable est donc que le couple redox utilisé dans l'électrode soit un couple rapide (absence de surtension) et afin de ne pas faire dépendre le potentiel d'équilibre du couple de concentrations d'espèces en solution (cf. loi de Nernst) d'utiliser des espèces solides ou liquides (activité de l'espèce unitaire).

Les électrodes de référence courantes sont donc basées sur des couples redox de la forme: $M/MX_n/X^-$ ou M désigne un métal et X généralement un halogène de sorte que le composé MX_n l'oxydant du couple soit insoluble.

- L'application de l'équation de Nernst montre que dans ces conditions, le potentiel d'équilibre ne dépend que de l'activité de l'ion X^- , qui peut être fixée par l'utilisation de solution saturée.

Ainsi ,on peut décrire sur ce principe ,le fonctionnement de deux électrodes de référence très courantes :

-L'électrode au calomel saturée: (ECS): $Hg(l)/Hg_2Cl_2(s)/KCl_{sat}$

-L'électrode au chlorure d'argent: $Ag(s) / AgCl(s) / KCl_{sat}$. [9]

III-2-Caractéristiques :

pour mesure le potentiel d'une électrode de référence qui devrait satisfaire aux conditions suivantes :

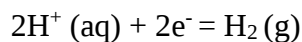
- avoir un potentiel reproductible .
- correspondre à une réaction bien définie du point de vue thermodynamique .
- être non polarisable (aux faibles intensités de courant , le potentiel ne varie pratiquement pas) .
- être facile à utiliser.[10]

III-3- Les différents types d'électrode de référence :

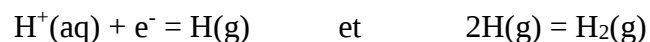
III-3-1 Electrode standard d'hydrogène (ESH) :

Elle est constituée d' une plaque de platine platinée, c'est-à-dire recouverte d'une couche de platine finement divisé (éponge), obtenu par électrolyse d'une solution d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6). Ce noir de platine accroît considérablement la surface sur laquelle la réaction de transfert électronique peut produire. La plaque de platine platiné est immergée dans une solution aqueuse acide dont $pH=0$. La solution

saturée par l'hydrogène que l'on fait barboter a pression connue et constante à la surface du platine (figure III-1-a). Le platine ne participe pas en tant que tel à la réaction électrochimique. Il joue pourtant deux rôles importants: d'une part, il sert de transfert des électrons et, d'autre part, il catalyse la réaction a l'origine du potentiel :

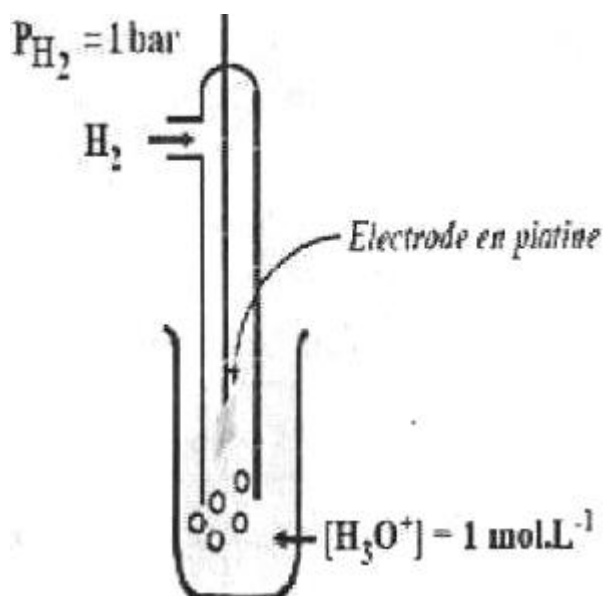


Qui implique deux équilibres :



Le potentiel d'électrode dépend des activités de H^+ et de H_2 à l'électrode, l'activité de H_2 étant même liée à la pression du gaz saturant.

L'électrode standard a hydrogène (ESH) se définit par sa composition particulière : l'activité des ions H^+ est unitaire et la pression partielle du gaz H_2 est de 1atm. Par convention le potentiel de l' ESH est égal a (0.000V) a toute température.



Couple mis en jeu : H^+/H_2

Figure III-1-a : électrode standard à l'hydrogène

Grâce a cette convention , la valeur relative d'un potentiel d'électrode E peut facilement être déterminée. Elle correspond en effet à la force électromotrice d'une pile constituée par l'électrode à mesurer, d'une part, de l' ESH d'autre part. Comme pour l' ESH , le potentiel standard d'une électrode E° est défini comme celui qui s'établit, en général a 25°C , lorsque les activités des deux constituants du couple redox sont unitaires (figure III- 1-b).

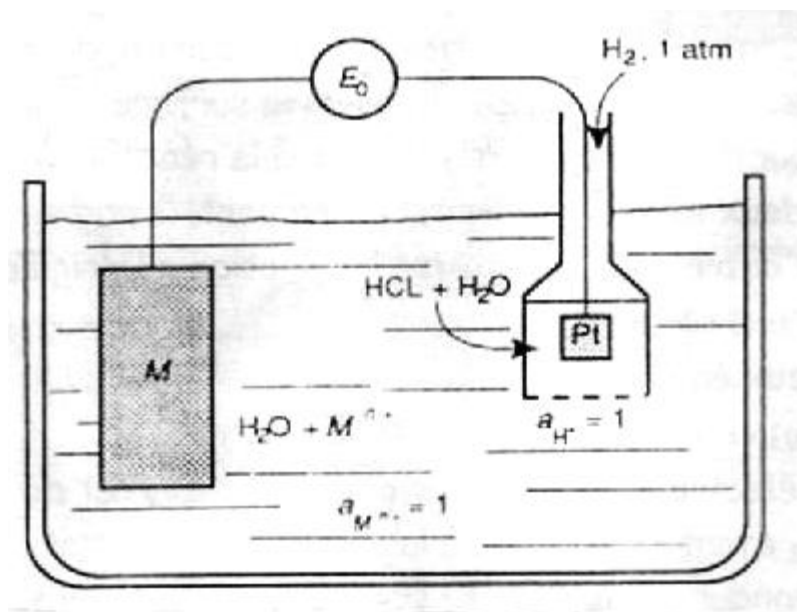


Figure III-1-b: électrode de ESH

Par exemple, la pile : $ESH || Ag^+ (a_{Ag^+} = 1) | Ag^+$

Présente une force électromotrice de +0.799V. Cette différence de potentiel (à courant nul) est, par définition, le potentiel standard du couple redox (Ag^+/Ag) présenté par l'équation :



Et aussi pour la pile : $- ESH | Cu^{2+} (a_{Cu^{2+}} = 1) || Cu +$

Le potentiel standard de couple redox (Cu^{2+}/Cu) présenté par l'équation :



Avec la même méthode on mesure les potentiels standard des couples redox (Ox/ Red) $E^0_{(Ox/Red)}$. Le tableau III-1 présente les potentiels standard de quelques couples (Ox/Red) mesuré par rapport au ESH à 25c°.

Couple redox	E°/V
$\text{Au} = \text{A}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.498
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1.20
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.987
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-0.799
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.79
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.34
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000 (E.N.H)
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
$\text{Mo} = \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.200
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.277
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.403
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.440
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.744
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.763
$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.05
$\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.63
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.67
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.363
$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.714
$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.84
$\text{K} = \text{K}^+ + \text{e}^-$	-2.925
$\text{Li} = \text{Li} + \text{e}^-$	-3.045

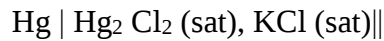
Tableau III-1: valeur de quelques couples redox

Il est intéressant de noter que: les conditions de définition de l' ESH (activité et coefficient d'activité de H^+ égaux a un, fugacité et coefficient de fugacité de H_2 égaux un) ne peuvent toutefois pas être satisfaites simultanément dans les conditions expérimentales réelles et l' ESH n'est pas réalisable en pratique, dans ce cas on utilise les électrodes de référence de calomel et d'argent.[6]

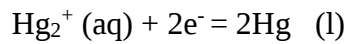
III-3-2 Electrode de calomel :

Elle est constituée d'un tube de verre de 5 à 15 cm de long et 0.5 à 1 cm de diamètre. Le tube intérieur contient une pâte composée de mercure (Hg), et chlorure de mercure (Hg_2Cl_2) et de chlorure de potassium solide (KCl), en contact avec une solution saturée de chlorure de potassium par intermédiaire d'un petit orifice. Un fil de platine, plongé dans la pâte, assure le contact avec le circuit électrique externe. Quand au contact avec la solution examinée, il s'effectue au travers d'un disque de verre fritté.

L'électrode au chlorure de mercure, (Hg_2Cl_2) composé très peu soluble dans l'eau ($K_s = 1.4 \times 10^{-18}$), est caractérisée par le schéma :



La réaction à l'électrode :



Développe un potentiel :

$$E_{(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg})} = E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (86)$$

Or l'activité du ion (Hg_2^{2+}) est lié au produit de solubilité du calomel :

$$K_s = a_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}} + a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (87)$$

En remplaçant cette activité par son expression tirée de dans l'équation, il vient :

$$E_{\text{calomel}} = E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K_s - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (88)$$

En posant :

$$E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_s = E_{\text{calomel}}^\circ \quad (89)$$

Il vient :

$$E_{\text{calomel}} = E_{\text{calomel}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (90)$$

Le potentiel standard vaut : $E^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = 0.271\text{V}$.

Comme l'activité du ion Cl est maintenue constante par saturation de la solution KCl, le potentiel au calomel est également constant et vaut +22.4mV à 25°C. Il est utilisé pour les titrages pH – métrique et d'oxydoréduction.

III-3-2-1 fabrications des électrodes de référence au calomel :

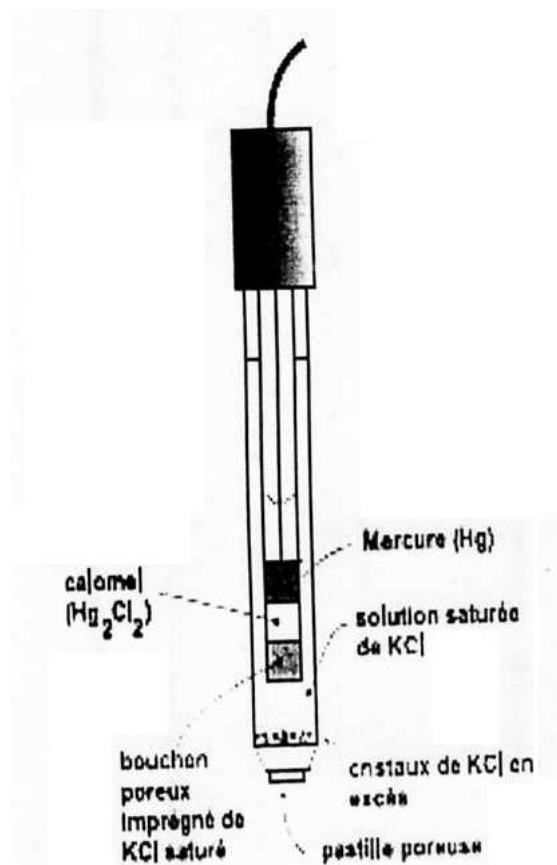


Figure III-2-a: électrode de ESC

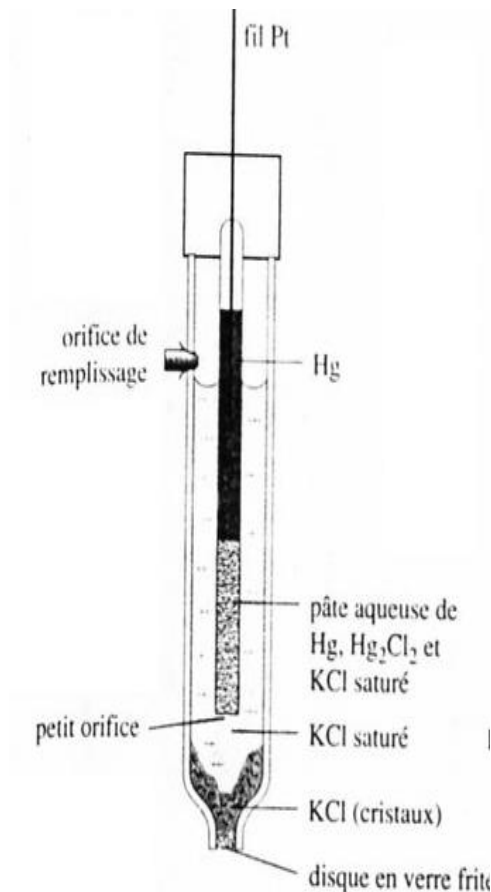


Figure III-2-b: électrode de ESC commerciale

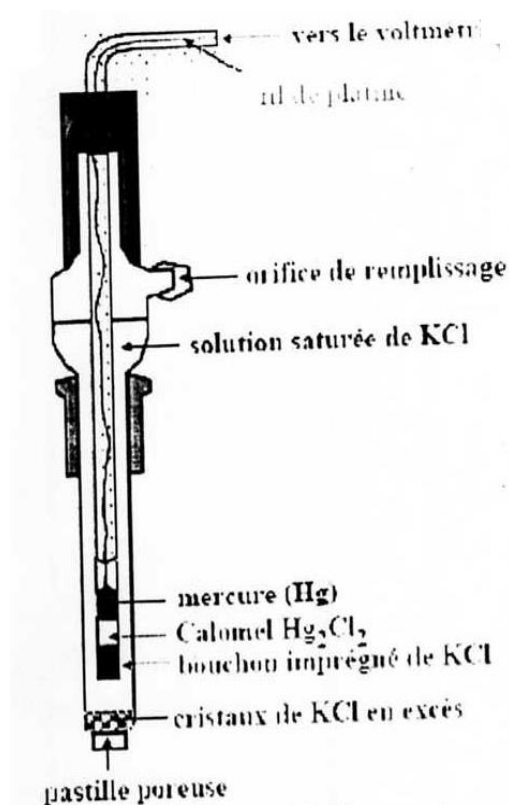


Figure III-2-c: électrode de ESC

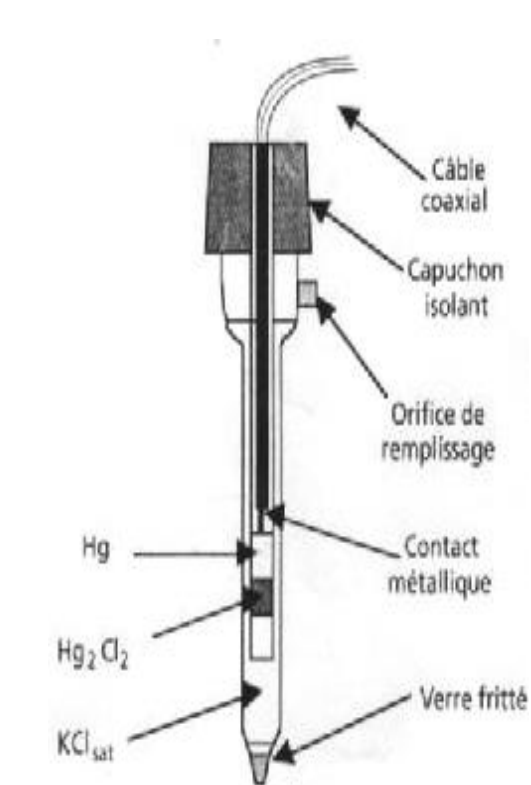


Figure III-2-d: électrode au calomel saturée

III-3-3 Electrode Ag / AgCl :

Un système analogue a l'électrode au calomel est présenté a la figure III-3, un fil d'argent plonge dans une solution saturée en chlorure d'argent ($K=1.8 \cdot 10^{-10}$) et en chlorure de potassium :

$\text{Ag} / \text{AgCl (sat)}, \text{KCl (sat)} //$

Le potentiel de cette électrode :

Vaut +199.0mV a 25c° pour autant que la solution de KCl soit saturée.[11]

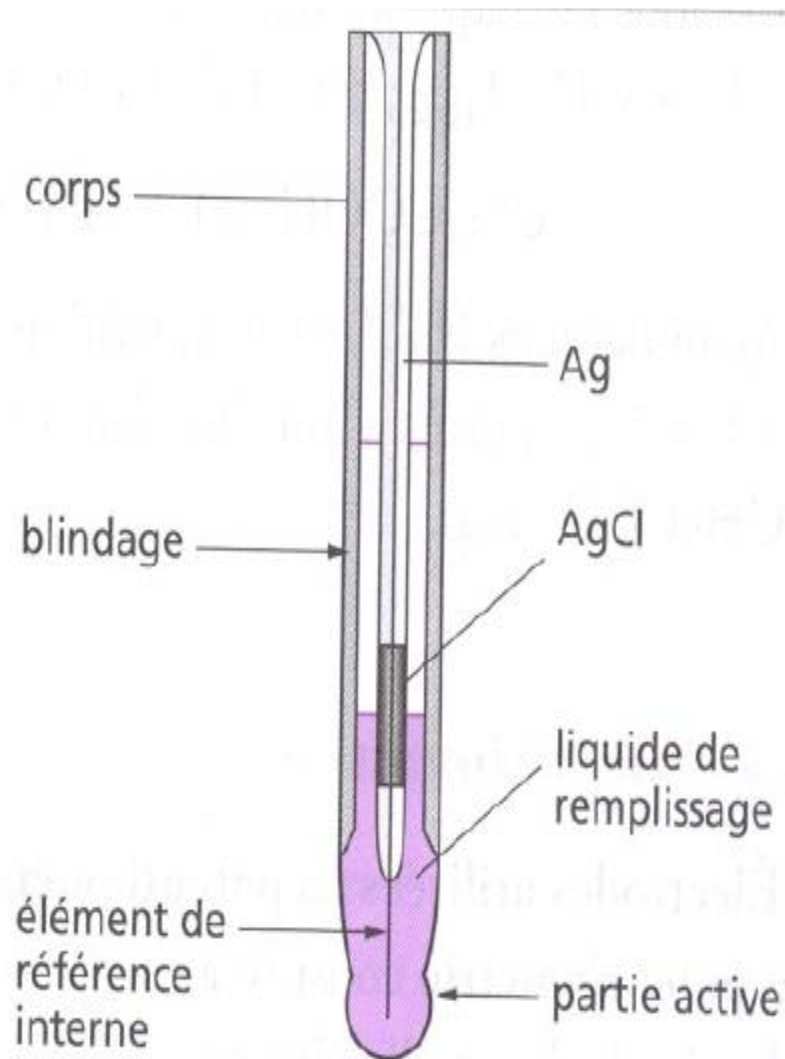


Figure III-3: Ag/Agcl

III-4-Le principe de travail :

1- Les différents types d'électrodes

A. 1-soit la demi-pile ,dite électrode à hydrogène symbolisée par : $\text{Pt}/\text{H}_2, \text{H}^+$.

a) -La demi équation redox mise en jeu s'écrit :



Applications la loi de Nernst à ce couple redox :

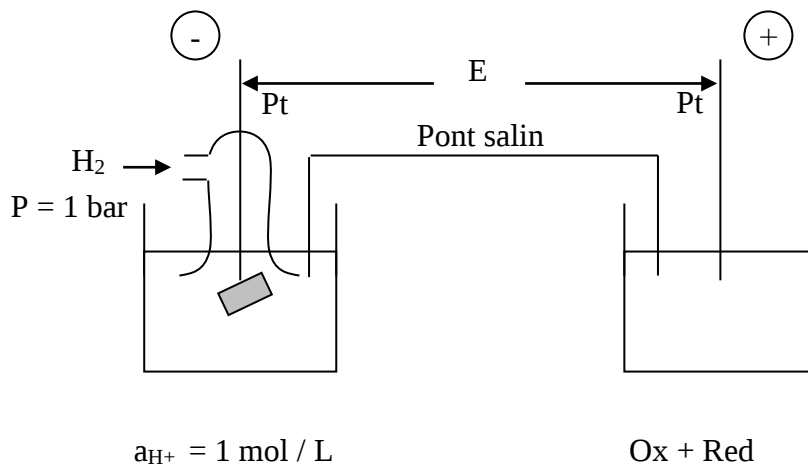
$$E_1 = E_1^0 + 0.059 \log \frac{C}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (92)$$

$E_1^0 = 0 \text{ V}$ pour la couple H^+/H_2 , quelque soit la température .

b) -On une détermination directe du potentiel d'électrode en associant l'électrode normal à hydrogène (ou électrode standard à hydrogène) dans une solution où $a(\text{H}^+) = 1$ et sous une pression d'hydrogène de 1 bar à une électrode constituée par exemple d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant un couple redox .

L' électrode à hydrogène constitue le pôle(-) de la pile .

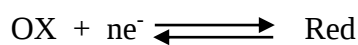
L'association des ces deux électrodes se note .



FigureIII-4: une pile

On mesure la différence de potentiel existant entre les deux conducteurs métalliques quand aucun courant ne traverse le système.

E est le potentiel d'oxydoréduction de l'électrode $\text{OX}, \text{Red}/\text{Pt}$ - ce potentiel E varie en fonction de la composition de la solution selon la loi de Nernst:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]}$$

le potentiel d'oxydoréduction caractérise un couple redox:

E^0 est le potentiel standard du couple étudié. Si $[OX] = [Red] = 1$, $E = E^0$

La force électromotrice E^0 de la pile constituée précédemment vaut:

$$E^0 = E^0_{OX/Red} - E^0_{H^+/H_2} \quad (\text{avec } E^0_{H^+/H_2=0}) \quad (93)$$

Si $E^0 > 0$: le couple est plus oxydant que H^+

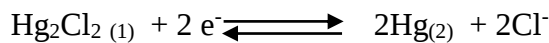
Si $E^0 < 0$: le couple est plus réducteur que H_2

On peut ainsi classer les couples redox suivant les valeurs de $E^0_{OX/Red}$, avec comme origine de l'échelle le E^0 du couple H^+ / H_2 pour lequel $E^0 = 0$ v à toute température.

A-2: Le demi-pile dite l'électrode au calomel symbolisée par $Hg(liq)/Hg_2Cl_2$ (solide).

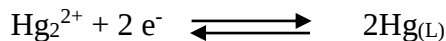
-on mesure comme précédemment la force électromotrice de la pile constituée en associant l'électrode au calomel à l'électrode étudié.

a) La réaction redox mise en jeu est :



Le potentiel d'électrode est: $E = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} + \frac{-0,059}{2} \log[Cl^-]$

Le couple redox qui intervient est: Hg/Hg_2^{2+}



La loi de Nernst appliquée à ce couple s'écrit:

$$E_2 = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0,059}{2} \log [Hg_2^{2+}]$$

L'activité du mercure est considérée comme égale à l'unité:

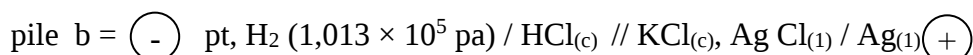
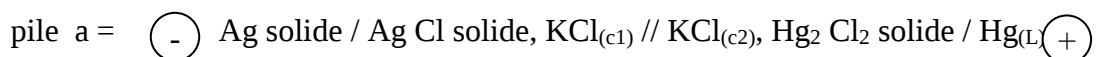
$$[Hg_2^{2+}] = \frac{K_s}{[Cl^-]^2} ; \text{ donc } E_2 = E^0_2 + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_s}{[Cl^-]^2}$$

$$\Rightarrow E_2 = 0,799 - 0,03 \times 18 - 0,06 \log [Cl^-]$$

Si $[Cl^-]$ est constante, alors E_2 est constant et l'électrode sert d'électrode de référence.

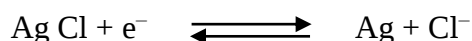
Nous verrons qu'une étude cinétique des réactions redox permet de préciser davantage la définition d'une électrode de référence.

b) pour étudier la demi-pile $Ag(solide)/AgCl(solide)$, Cl^- fonctionnant à $25^\circ C$, dont le potentiel est noté E_3 on utilise les deux piles suivantes:



1-Expression du potentiel E_3 :

Soit la demi-pile $\text{Ag}_{(1)} / \text{Ag Cl}_{(1)} , \text{Cl}^-$, la réaction redox est:



$$E_3 = E^0_{\text{Ag Cl} / \text{Ag}} + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Calculons: $E_a = E_{\oplus} - E_{\ominus}$

$E_{\oplus}$: est le potentiel de l'électrode au calomel, $E_{\ominus}$ celui de l'électrode d'argent.

$$E_{\oplus} = 0,259 - 0,059 \log C_2$$

$$E_{\ominus} = E^0_{\text{Ag Cl} / \text{Ag}} - 0,059 \log C_1$$

$$E_a = 0,259 - E^0_{\text{Ag Cl} / \text{Ag}} - 0,059 \log \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots (1)$$

Avec le même raisonnement:

$$E_b = E^0_{\text{Ag Cl} / \text{Ag}} + 0,059 \log \frac{1}{C_1} - 0,059 \log C \dots\dots\dots (2)$$

2-Lorsque $C_1 = C_2$, $E_a = 460 \text{ mV}$, calculons $E^0_{\text{Ag Cl} / \text{Ag}}$:

De (1) on tire: $E^0_{\text{Ag Cl} / \text{Ag}} = 0,259 - 0,046 = 0,213 \text{ V}$

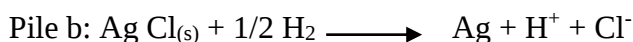
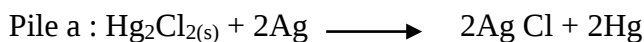
De (2) on tire: $E_b = 0,213 - 0,059 \log C_1$

3-Lorsque la pile débite:

- au pôle $\ominus$ il se produit une oxydation.

- au pôle $\oplus$ il se produit une réduction.

Les bilan des réactions spontanées qui ont lieu dans la pile lorsque celle-ci débite est:



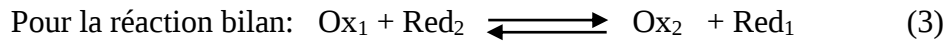
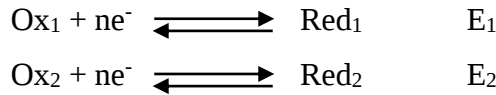
A ces réactions spontanées qui on lieu dans la pile lorsqu'elle débite, on associe une enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est identique à $\Delta_r G_i$ car la réaction se fait entre phases condensés.

$\Delta_r G_i^0$, enthalpie libre standard de la réaction chimique, est liée à la force

électromotrice E^0 de la pile par: $\Delta_r G_i^0 = - nFE^0$

n : quantité d'électrons circulant à l'extérieur de la pile, du pôle $\ominus$ vers le pôle $\oplus$.

Soit les deux demi-réaction redox:



À l'équilibre:
$$\frac{0,059}{n} E_1^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} + \log$$

Où:
$$\frac{[RT]}{[nF]} \ln K = E_1^0 - E_2^0$$

Mais l'enthalpie standard de la réaction (3) vaut:

$$\Delta_r G_i^0 = -RT \ln K = -nF(E_1^0 - E_2^0) \quad (94)$$

Soit: $\Delta_r G_i^0 = -nFE^0$

(E^0 : est la f.e.m de la pile siège de la réaction rédox spontanée(3)).

On peut donc écrire pour la réaction a:

$$\Delta_r G_a^0 = -2FE_a^0$$

Pour la réaction b:

$$\Delta_r G_b^0 = -2FE_b^0$$

C)

1- lorsque $c = c_1 = 10^{-3} \text{ mol / L}$, on trouve expérimentalement $E_b^0 = 578 \text{ mv}$.

Nous avons écrit :

$$E_b = 0,221 - 0,059 \log c.c_1$$

$$E_b = 0,221 - 0,059 \log 10^{-6}$$

$$E_b = 0,576 \text{ V}.$$

Il y a donc 0,4% d'écart par rapport au résultat expérimental.

2- pour interpréter le léger désaccord observé, on est conduit à remplacer les concentrations par les activités.

$$a_x = \delta_x [x]$$

δ_x est le coefficient d'activité.

$$E_b = 0,221 - 0,059 \log 10^{-6} \delta^2$$

Avec E_b expérimental = 0,578 V, on trouve $\delta = 0,954$. [12]

III-5 Dimensions d'électrode de référence [13]:



Température d'opération recommandée
Gamme C

Référence

Double, Ag/AgCl

Jonction

Céramique, double

Électrolyte

KCl 3.5M

Pression Max

3 bars

Gamme

— T°: -5 à 100°C

Matériau du corps

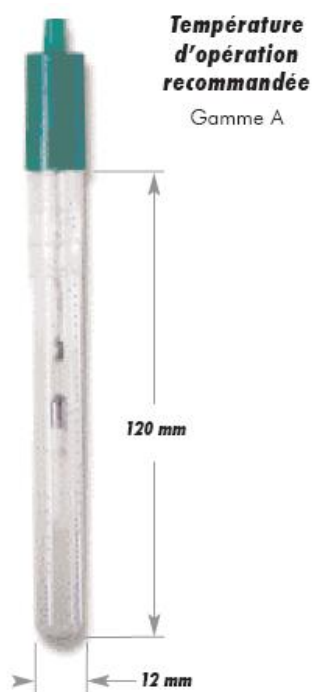
Verre

Câble

1 m (3.3')

Usage recommandé

Installations nécessitant un port de remplissage externe



Température d'opération recommandée
Gamme A

Référence

Simple, Hg/Hg₂Cl₂

Jonction

Céramique, simple

Électrolyte

KCl 3.5M

Pression Max

0.1 bar

Gamme

— T°: -5 à 60°C

Matériau du corps

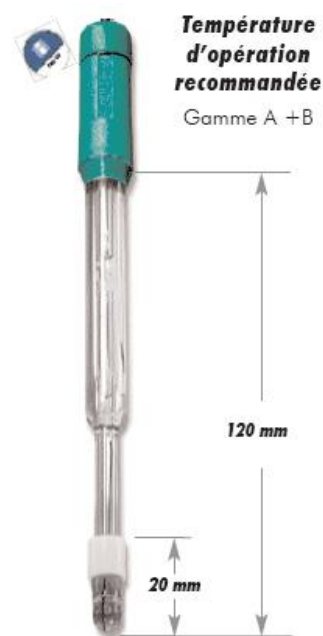
Verre

Câble

1 m (3.3')

Usage recommandé

Usage général, ISE, titrations



Température d'opération recommandée
Gamme A + B

Référence

Simple, Hg/Hg₂Cl₂

Jonction

Teflon®

Électrolyte

KCl 3.5M

Pression Max

0.1 bar

Gamme

— T°: -5 à 60°C

Matériau du corps

Verre

Câble

1 m (3.3')

Usage recommandé

Échantillons avec solides suspendus, ISE



Référence

Double, Ag/AgCl

Jonction

Céramique, simple

Électrolyte

KCl 3.5M

Pression Max

0.1 bar

Gamme

— T°: -5 à 100°C

Matériau du corps

Verre

Câble

1 m (3.3')

Usage recommandé

Usage général (gamme haute température, ISE, titrations)



Référence

Double, Ag/AgCl

Jonction

Teflon®

Électrolyte

KCl 3.5M

Pression Max

0.1 bar

Gamme

— T°: -5 à 100°C

Matériau du corps

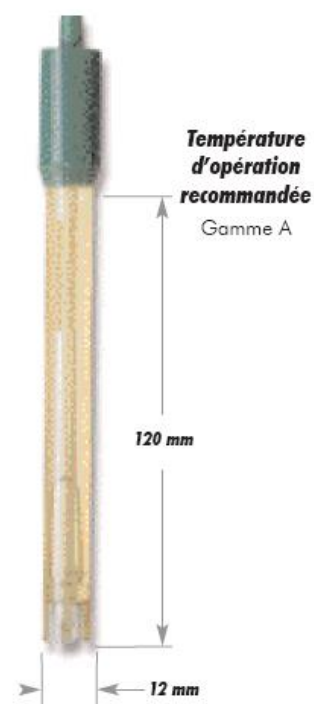
Verre

Câble

1 m (3.3')

Usage recommandé

Titration, échantillons avec solides suspendus



Référence

Simple, Ag/AgCl

Jonction

Céramique

Électrolyte

Gel (KCl 1M + AgCl)

Pression Max

0.1 bar

Gamme

— T°: -5 à 35°C

Matériau du corps

Ultem®

Câble

1 m (3.3')

Usage recommandé

Utiliser avec FC 301B et HI 98401 seulement

III-6 Electrodes de référence en milieu aqueux:

Ce sont des chaînes électrochimiques formées d'un métal en contact avec un sel peu soluble de ce métal et une solution aqueuse contenant l'anion de ce sel. Par exemple la chaîne $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^-(\text{aq})$ ou la chaîne $\text{Hg(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. Leur tension d'équilibre est parfaitement stable. Elles se différencient principalement par la nature de l'élément de référence et celle de la jonction électrolytique qui établit le contact électrique entre l'électrode et le milieu de mesure. La mise en contact électrique de deux électrolytes aqueux s'effectue en utilisant un dispositif qui évite le mélange physique des deux électrolytes (jonction liquide). Plusieurs techniques sont utilisées. La plus fréquente est l'utilisation d'un corps poreux de faible indice de porosité (fritté de verre, de céramique), mais on utilise aussi des tubes capillaires ou des films minces de liquides (rodages mouillés). Les activités des électrolytes peuvent être différentes de part et d'autre de leur surface de contact, ce qui crée une différence de potentiel chimique de jonction entre les deux électrolytes. Une différence de potentiel chimique et électrique de part et d'autre de la surface de contact conduit à une diffusion et une migration d'espèces à travers la surface de contact des électrolytes, qui s'effectue en général de l'électrolyte le plus concentré vers celui qui l'est moins.

La différence de potentiel de jonction est en général de l'ordre de quelques millivolts à une dizaine de millivolts, ce qui peut être une importante source d'erreurs dans le cas de mesures précises. Cette différence de potentiel de jonction peut aussi évoluer dans le temps et c'est la raison pour laquelle il convient de changer le liquide de remplissage des électrodes de référence après quelques heures d'utilisation. C'est aussi la raison pour laquelle les électrodes de référence sont conservées dans leur liquide de remplissage lorsqu'elles ne sont pas utilisées.

Nature de la jonction	Caractéristiques	Utilisation
Pastille de céramique poreuse	Robuste Potentiel de jonction stable et reproductible	Usage général
Fibre de quartz enrobée de verre	Microcapillaire a très faible écoulement	Non contamination du milieu de mesure
Rodage inverse	Forte diffusion facile à nettoyer	Milieus polluants ou pauvres en ions

Tab : III – 2 : Jonctions électrolytiques d'électrodes de référence courantes.[14]

III-7 Exemple de détermination du potentiel d'oxydoréduction:

III-7-1 Oxydoréduction d'hydrogène : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

On sait que des variations notables de la valeur de k_0 d'un même système électrochimique peuvent être observées avec le changement de nature de l'électrode (électrode en platine, en mercure, en graphite, etc.) et de son état de surface, cet effet étant lié à l'intervention dans le processus électrochimique d'intermédiaires adsorbés à la surface de l'électrode; cette action se produit particulièrement dans le cas du système de l'hydrogène: le platine divisé (obtenu généralement par dépôt électrolytique, par réduction de Pt en solution aqueuse chlorhydrique sur une électrode de platine "brillant", d'où la dénomination d'électrode de platine platiné) a une action catalytique qui rend ce système rapide, tandis qu'il est lent à une électrode de platine ordinaire et beaucoup plus lent encore à l'électrode de mercure.

Dans le cas où le système est rapide, on peut alors appliquer la relation de NERNST à la surface de l'électrode, ce qui donne ici (à 20°C):

$$E = E^\circ + 0.029 \log \frac{([\text{H}^+]^*)^2}{[\text{H}_2]^*} = E_{\text{eq}} + 0.029 \log \left[\left(\frac{[\text{H}^+]^*}{[\text{H}^+]^0} \right)^2 / \frac{[\text{H}_2]^*}{[\text{H}_2]^0} \right] \quad (95)$$

La figure montre l'allure des courbes représentatives de cette fonction, pour les conditions suivantes: courbe(1), $[\text{H}^+]^0 = 1\text{M}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm} \rightarrow [\text{H}_2]^0 \approx 10^{-3}\text{M}$, ($E_{\text{eq}} = 0$ puisqu'il s'agit alors de l'ENH); courbe(2), $[\text{H}^+]^0 = 0.1\text{M}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm} \rightarrow E_{\text{eq}} = -0.058\text{V}_{/\text{ENH}}$; courbe(3), $[\text{H}^+]^0 = 10^{-4}\text{M}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ ($E_{\text{eq}} = -0.058 \times 4 = -0.232\text{V}_{/\text{ENH}}$). Les courbes(1'),(2'),(3') correspondent à $P_{\text{H}_2} = 0$ (absence d'hydrogène hors de la couche de diffusion).

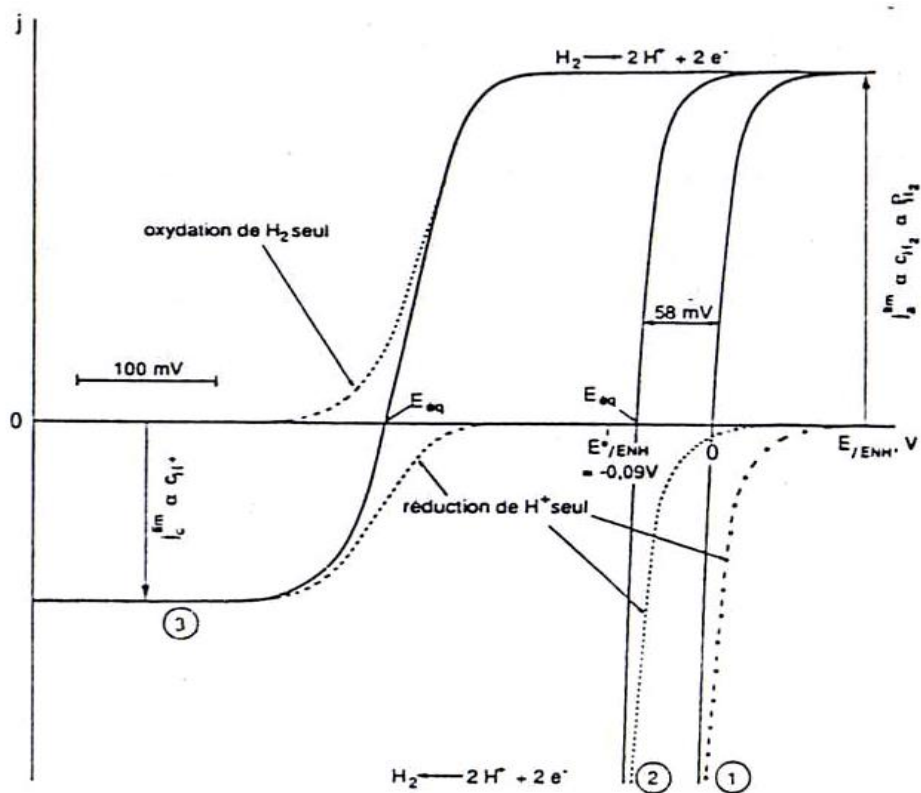


Figure III-5: courant- potentiel calculées pour le système $2H^+ + 2e^- = H_2$,

Courant- potentiel calculées pour le système $2H^+ + 2e^- = H_2$, rapide (électrode de platine platiné). avec $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ ($C_{H_2} = 10^{-3} \text{ M}$) et $C_{H^+} = 1 \text{ M}$ (courbe 1), 0.1 M (courbe 2), 10^{-4} M (courbe 3). le rapport $K^d_{H^+}/k^d_{H_2}$ a été pris égal à 10. - On retrace cette courbe par rapport à ESC dans les mêmes conditions précédentes, on obtient la courbe suivante où le point zéro (0) de cette courbe se déplace à l'ancienne par la valeur $E^\circ = 0.241 \text{ V}$.

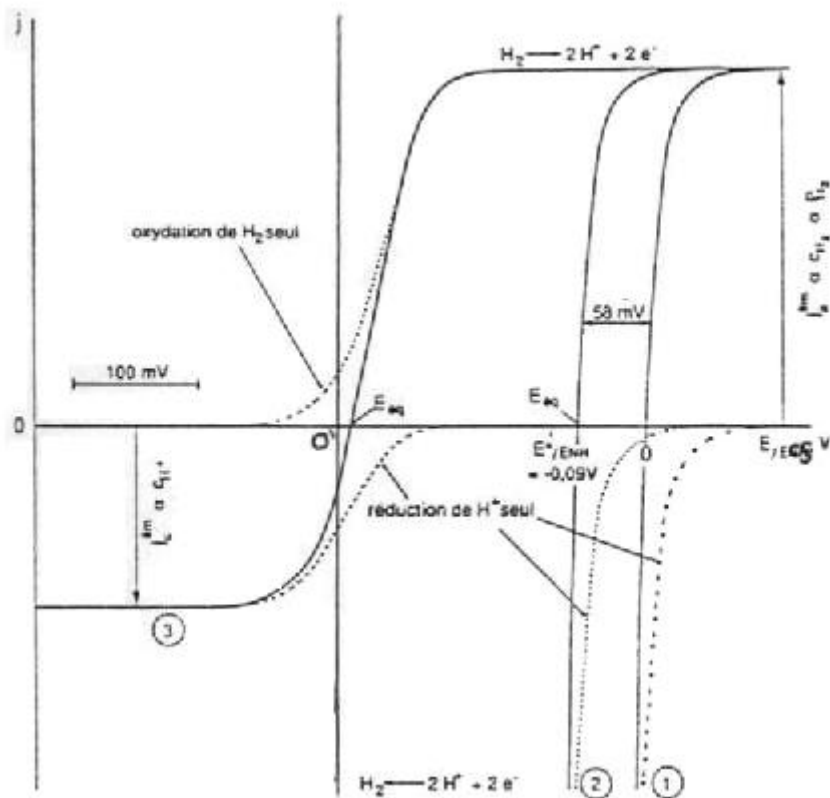


Figure III-6 : courant-potentiel calculée pour le système $2H^+ + 2e^- = H_2$, par apport à ESC

III-7-2 L'effet de solution:

Par suite des déplacements de caractéristiques courant – potentiel que produisent les effet de complexation ,il arrive qu'un ion métallique non-électroactif en milieu non-complexant le devienne en milieu complexant .En effet ,une caractéristique $I = f(E)$ située au-delà de la limite d'électroactivité peu être ramenée en-deca de cette limite ,d' ou le passage de la non électroactivité. Le cas inverse peut également se produit .

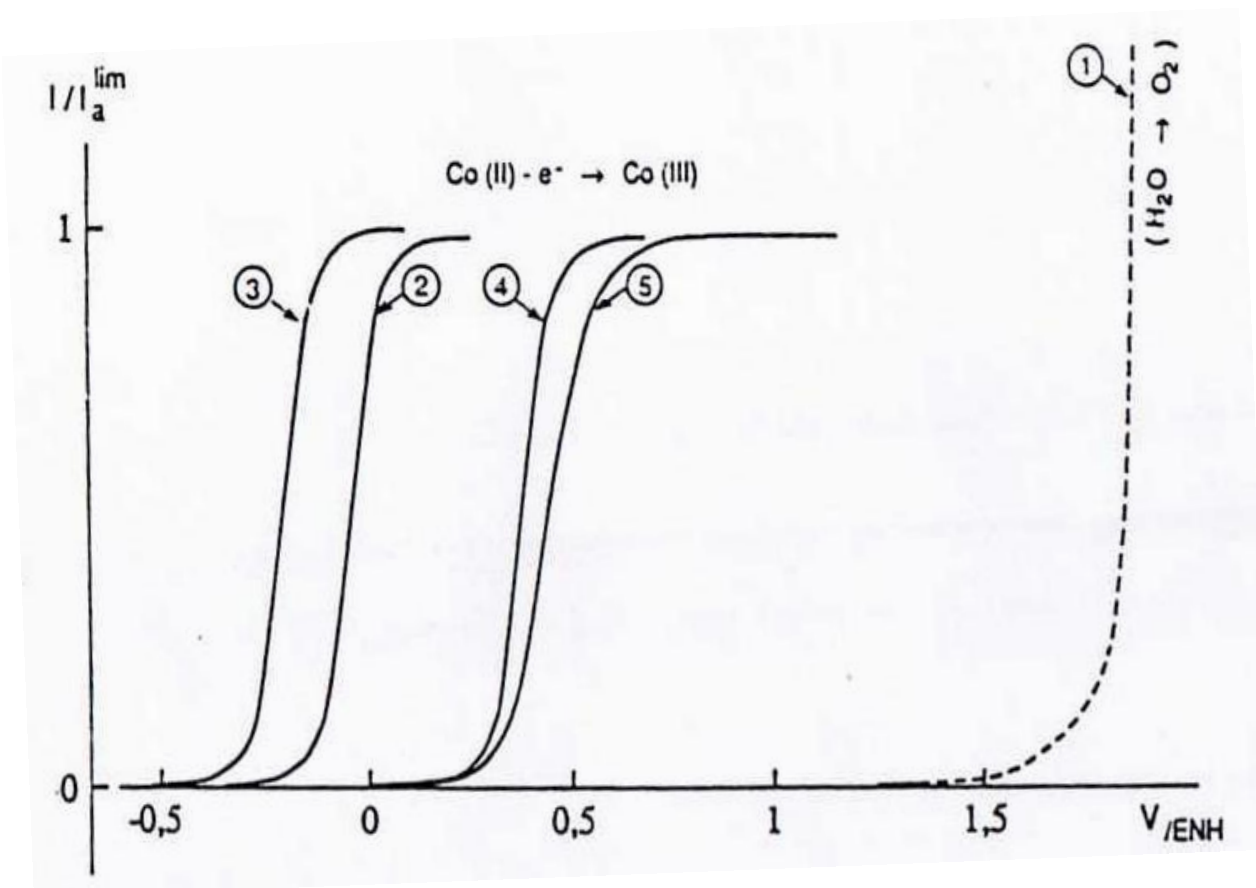


Figure III-7: Voltampérogrammes anodiques de solutions de cobalt(II). (I)

Ions Co^{2+} en milieu HClO_4 (électrode de platine). (2) Co(II) en milieu NH_3 (1M); (3) en milieu éthylènediamine (0.1M); (4) en milieu EDTA (0.05M), pH 4.6 à 5.4; (5) en milieu phénanthroline -1.10 (0.05M), pH 2.5 à 3. [15]

III-8 Qualité d'électrode de référence :

1-Electrode pH pénétration :

Electrode à pointe renforcée Ø 3 ou 5 mm pour substances semi-dures :

pâte, crème, produit alimentaire, jambon, saucisse, fromage, fruit...

Longueur totale 75 mm.



1 électrode pH de pénétration

électrode	type	pH	T°C	Ø x L, mm	fiche	électrolyte 250 ml
90435	verre Ø 5 mm	0 à 12	0 à 80	5 x 25	57	90516
92131	verre Ø 3 mm	0 à 12	0 à 80	3 x 25	57	90516

2-Electrode pH de pénétration sans entretien :

Electrodes à électrolyte gélifié pour viande, fromage, fruit, pâte à pain...

Durée de vie supérieure à une électrode classique.



2 électrode pH de pénétration sans entretien

électrode	type	pH	T°C	Ø x L, mm	fiche	électrolyte
92136	pénétration gel	1 à 11	0 à 70	6 x 92	S7	gélifié
93136	pénétration gel	2 à 13	0 à 60	8 x 120	S7	gélifié

3-Poignard pH pour viande :

Electrode pH gélifiée sans entretien avec armature inox 316 pour la mesure à coeur dans les carcasses, jambons... Poignard 30801 avec sonde de température Pt1000 intégrée. Câble 1 m. électrode pH pour 30800 **5450C**



3 électrode pH poignard

électrode	type	pH	T°C	Ø x L, mm	fiche	électrolyte
30800	pH	0 à 14	0 à 80	12 x 120	BNC	gélifié
30801	pH/Pt1000	0 à 14	0 à 80	12 x 120	BNC	gélifié

4-Electrode de mesure pH :

Pour les applications nécessitant une chaîne de mesure séparée.

A compléter par câble et électrode de référence ci-dessous.



4 électrode de mesure pH

électrode	type	pH	T°C	Ø x L, mm	fiche	électrolyte
90415	mesure pH sép.	0 à 14	0 à 80	12 x 120	S7	gélifié

5-Electrode de référence simple jonction :

Système de référence Ag/AgCl. Tête S7 à compléter par câble.



5 électrode de référence simple jonction

5 électrode	type	T°C	Ø x L, mm	fiche	W électrolyte 250 ml
90416	référence simple jonction	0 à 80	12 x 110	S7	90516

6-Electrode de référence double jonction :

Pour milieu fortement pollué, double pont électrolytique évitant toute pollution de la référence. Référence interne gélifiée, à compléter par électrolyte double jonction. Recommandée comme électrode de référence pour les électrodes ioniques. Tête S7 à compléter par câble.[15]



6 électrode de référence double jonction

5 électrode	type	T°C	Ø x L, mm	fiche	W électrolyte
90579	référence double jonction	0 à 80	12 x 120	S7	92138

III- 9 Applications d'électrode de référence :

a) Dosage potentiométrique :

On suit la réaction de dosage en mesurant à l'aide d'un millivoltmètre, de préférence de très grande impédance d'entrée, la différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans une solution étudiée :

- une électrode de mesure (ou électrode indicatrice)
- une électrode de référence (par exemple l'électrode au calomel saturé (ECS))

dont le potentiel à 25°C est 0.2415V

On peut utiliser des électrodes de mesure de différents types :

- électrode métallique

- électrode à hydrogène
- électrode de verre
- électrode de platine

b) Dosage pH-métrique :

Au cours d'un dosage pH-métrique, on mesure la différence de potentiel entre deux Electrodes :

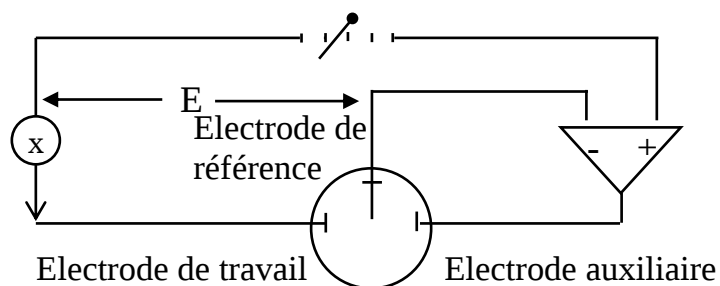
- une électrode de mesure, l'électrode de verre dont le potentiel dépend du pH de la solution.
- une électrode de référence de potentiel fixe, en général l'électrode au calomel Les électrodes sont reliées au pH-mètre et celui-ci doit être étalonné avant toute Utilisation.[8]

c) - la voltamétrie :

Le voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques , elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (actions, certains anions, composés organiques) dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant .

- Composants et principes des techniques voltamétriques :

Les unités de base d'un analyseur voltamétriques sont (fig.8)



FigureIII-8: voltamétriques.

* une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la analyser , les trois électrodes sont :

- i) une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice)
- i i) une électrode de référence
- i i i) une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode)

* un circuit électronique , appelé potentiostat , permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant .

Les électrodes :

L'électrode de travail : est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes Voltamétriques .

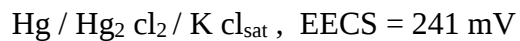
L'électrode auxiliaire : aussi le passage de courant dans la pile et sa mesure elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail .

L'électrode de référence : est le deuxième composant clé de toute cellule Voltamétrique Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail . Ceci est important étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltamétriques .

Les électrodes de référence les plus utilisées , et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E=0$ choisi arbitrairement) sont :

* l'électrode au calomel saturée (E,C,S)



* l'électrode au chlorure , d'argent saturée



Conclusion générale

L'objet de ce travail était de donner une étude théorique et expérimentale sur les électrodes références et leurs applications.

Une généralité sur les équations d'oxydoréduction permettant de comprendre le transfert électronique aux niveaux des électrodes de façon générale a eu lieu dans ce travail le principe de la représentation du potentiel d'électrode de vue électrochimique a été abordé avec des notions de base de la thermodynamique notamment les fonctions d'état tel que l'énergie de Gibbs G , l'enthalpie libre H , l'énergie d'une réaction et la loi de Nernst.

Une représentation de la jonction électrode solution et pile électrochimie a été faite dans ce travail.

L'électrochimie est une discipline qui étudie le transfert des électrons ; l'expérimentation de ce transfert est toujours se fait dans une cellule à trois électrodes où on met en évidence la nécessité de ces trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence auxiliaire et l'électrode de référence. Cette dernière (E.R) garde toujours un potentiel fixe.

Le principe de fonctionnement des électrodes de références a été clairement exposé ainsi que les types des électrodes et leur utilisation.

La nécessité des électrodes de références dans les techniques de mesures était clairement dégagée dans ce travail ; et que grâce aux divers types d'électrodes on classe tous les couples redox.

Les différents types des électrodes de référence et leur domaine d'application ont été exposés dans ce travail.

Vue l'intérêt de ce sujet on propose une étude expérimentale soit pour réaliser une électrode au calomel saturé soit une étude de détermination de quelques couples redox.

Bibliographie

- [1]- A.Kadri (1995), Chimie général cours et exercices corrigés, Bréal, paris, p.75
- [2]- R.Roux (2002), thermodynamique chimique et électrochimique, Dunod, Paris, P133
- [3]- J.Claude Mallet, R.Fournié(1996), Chimie, cours de deuxième année. MP/PT- PSI – PC, thermodynamique chimique ,paris, P29
- [4]- M.Barcelone(1996), Physico-chimie des solutions, Masson, Paris, P113
- [5]- C.Roclaix (2004), Electrochimie (thermodynamique cinétique), Hermann ,Paris, P53.
- [6]- .Claude K.W.Friedli (2002), Chimie général pour ingénieurs, universitaires romandes, P357
- [7]- R.Oulies , B.Dévallez(1993), Chimie générale, Alger ,Ben Aknounne,P383
- [8]- www.welkipidia.com
- [9]- F.Miomandre, S.Sadki,P.Audebert, R.Renault(2005), électrochimie de concepts aux applications, Dunod, Paris, P.134
- [10]- D. Landolt(1993), traité de matériaux (Corrosion et chimie de surface des matériaux), Romande, Presse polytechnique et universitaire, P38
- [11]- B. Le gorrec(1996), Cinétique électrochimique; (dépôt légal) , Masson ,Paris, P64
- [12]- D.Guice(1991), L'essentiel de l'oxyde-Réduction(Atravers les problèmes des concours), Ellipses, Paris, P35
- [13]- <http://www.hannacan.com/fichies-technique/E-PH-OR P20électrodes/référence-électrode-fr.pdf>, 14 Avril 2009
- [14]- D.J.G.Ivers and G.J.Jans(1961), référence électrode.Theory and practices, Academic Press, New-York ,P134
- [15]- <https://extranet.fisher.co.uk/webfiles/fr/web/P16/B09P1670.htm>, 14 Avril 2009

SOMMAIRE

Introduction générale	2
Chapitre I : Généralité	
I-1- Oxydo-Réduction	4
I-1-1-Définition	4
I-1-2 Oxydants et Réducteurs	4
I-1-3 Réactions d'oxydoréduction	4
I-1-4 Nombre d'oxydation	5
I-2-Potentiel Chimique	5
I-2-1-Définition de grandeurs molaires partielles	6
I-2-2 Définition du potentiel chimique	7
I-2-3 Expression de G en fonction du potentiel chimique	8
I-2-4 Expressions de dU, dH et dF en fonction du potentiel chimique	8
I-2-5 Relations de Gibbs – Duhem	8
I-2-6 L'expression de potentiel chimique pour quelque constituants	9
I-2-6-1 Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée (liquide ou solide)	9
I-2-6-2 Potentiel chimique d'un constituant dans une solution liquide	9
I-2-7 Influence de la température sur le potentiel chimique	10
I-3- Potentiel Electrochimique	11
I-3-1 Fonctions thermodynamiques électrochimiques	11
I-3-2 Expression de l'enthalpie libre électrochimique	11
I-3-3 Potentiel Electrochimique	12
I-3-4 Cas des métaux	13
I-3-5 Jonctions liquide –liquide	14
Chapitre II : Electrode	
II-1 Définition	17
II-1-2 La couche double électrique à l'électrode	17
II-1-3 Réaction D'électrode	18
II-1-4- Différence de potentiel interfaciale à la l'électrode ou potentiel absolu de l'électrode	19
II-1-4-1 Définition de tension d'absolu d'électrode	19
II-1-4-2 Expression de la d.d.p. interfaciale d'une électrode	19
II-2 potentiel d'une électrode	20
II-2-1 potentiel standard d'électrode	20
II-2-2 Equation de Nernst	21
II-2-3 Potentiel d'électrode	22
II-3 Les différentes types d'électrode	22
II-3-1 Electrodes indicatrices	22
II-3-2 Electrode de travail	23
II-3-3 Electrode de référence	23

Chapitre III : Electrode de référence

III-1 Définition	24
III-2 Caractéristiques	24
III-3 les différentes types d'électrode de référence	24
III-3-1 Electrode standard d'hydrogène	24
III-3-2 Electrode de calomel	28
III-3-2-1 fabrications des électrodes de référence au calomel	29
III-3-3 Electrode Ag / AgCl	30
III-4 Le principe de travail	31
III-5 Dimensions d'électrode de référence	35
III-6 Électrodes de référence en milieu aqueux	37
III-7 Exemple de détermination du potentiel oxydoréduction d'hydrogène	38
III-7-1 Oxydoréduction d'hydrogène	38
III-7-2 Effet de solution	40
III-8 Qualité d'électrode de référence	41
III-9 Applications d'électrode de référence	43
Conclusion générale	46
Bibliographie	