

Electrodes

* Une électrode est un conducteur métallique au contact d'un conducteur ionique.

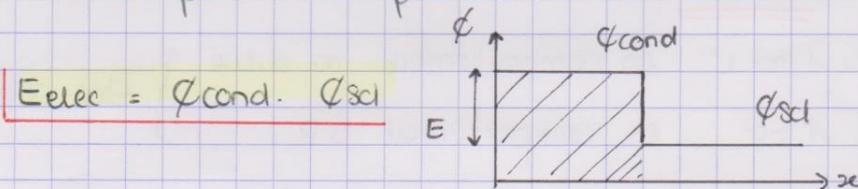
* On peut faire un premier classement en trois types :

• 1^{ère} espèce : un élément métallique plongé dans une solution du même ion métallique (ex : Cu(s) dans $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$)

• 2nd espèce : un métal avec son sel peu soluble (Ag / AgCl)

• 3^{ème} espèce : un couple en solution et un métal inerte (Pt(s) avec $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

⇒ Une électrode possède un potentiel absolu.



* Un des problèmes est qu'on ne peut pas mesurer directement le potentiel d'une électrode.

↳ Utilisation d'une cellule électrochimique (cf. "Pile Daniell")

↳ On va associer deux électrodes ⇒ on aura des mesures relatives.

* Une cellule électrochimique c'est l'association de deux électrodes par une jonction électrolytique.

• On peut les écrire symboliquement (exemple pile Daniell)



* Maintenant on peut mesurer une tension avec un voltmètre:

$$e = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = \varphi_{Cu} - \varphi_{Cu|CuSO_4} + \varphi_{Cu|CuSO_4} - \varphi_{Zn|ZnSO_4} + \varphi_{Zn|ZnSO_4} - \varphi_{Zn} \\ = E_{Cu|CuSO_4} + E_j + E_{Zn|ZnSO_4}$$

avec E_j le potentiel de jonction qu'on néglige (cf "Electrolytes")

$$\Rightarrow e = E_{Cu|CuSO_4} - E_{Zn|ZnSO_4}$$

* On peut avoir un potentiel (celui de Cu) relatif à celui de Zn

↳ on définit des électrodes de référence.

• L'Electrode Standard à Hydrogène (cf "ESH")

- Electrode théorique : $2H^+ + 2e^- = H_2$

↳ $[H^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ en comportement idéal

↳ $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ en comportement GP

} Etat standard ref

$$\Rightarrow E_{ESH} = 0 \text{ V}$$

• L'électrode Normale à Hydrogène

- Elle se rapproche de l'ESH, mais on prend en compte l'écart à l'idéalité (fugacité, coeff activité).

↳ elle est très chère, il en faut d'autres

• L'électrode d'argent (cf "Electrode argent") ($Ag/AgCl$)

↳ $E_{ESH} = 0,21 \text{ V}$ à 298 K

• L'électrode au calomel saturé (cf "ECS") (Hg_2Cl_2 / Hg)

↳ $E_{ESH} = 0,24 \text{ V}$ à 298 K

* Par les électrodes de référence, il faut faire attention à toujours avoir les mêmes activités

↳ vérifier la saturation des solutions

↳ ne pas faire circuler de courant à l'intérieur.

↳ utilisation d'une contre électrode.

* Toute l'électrochimie repose sur les électrodes, par les études on peut le faire thermodynamique ou cinétique

↳ cf "Thermodynamique électrochimique"

↳ cf "Cinétique électrochimique"

* Un des intérêts principale des cellules électrochimiques est que l'on peut s'en servir pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique et inversement

↳ cf "Piles - Batteries - Accumulateurs"

* On va avoir un nouveau classement des électrodes en fonction de leur utilisation

• Électrode de référence \Rightarrow permet d'avoir le potentiel "absolu"

• Électrode de travail \Rightarrow celle qu'on étudie

• Contre électrode \Rightarrow inerte, grande surface, permet d'avoir un courant

• Électrode indicatrices \Rightarrow similaire à travail. contexte

* Il y a aussi des électrodes qui sont spécifiques à certains ions

↳ c'est le cas de l'électrode verre utilisée en pH-métrie

↳ leur potentiel ne dépend de l'activité que d'un seul ion.

$$\Rightarrow E_{sp} = E_0 + \frac{RT}{z_i \cdot \alpha} \ln(c_i)$$

• Encore une fois il faut une référence

↳ elles possèdent un compartiment avec un tempo fixe

$$\Rightarrow \Delta E_{sp} = \frac{RT}{z_i \cdot \alpha} \ln\left(\frac{c_i}{c_{i,ref}}\right)$$

• il faut aussi faire attention au fait qu'on ne peut pas avoir la
sélectivité parfaite par un seul ion

↳ voir équation de Nikolsky