



Montage n° 16.
 Expériences illustrant la notion
 d'électrodes. Utilisation des
 électrodes à des fins
 analytiques

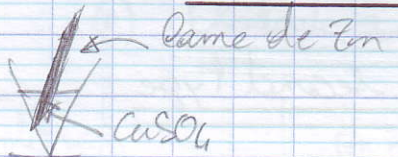
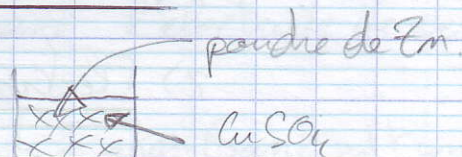
Introduction :

la définition générale d'une électrode dit que c'est un conducteur plongé dans une solution électrolytique.

Étudions les différents types d'électrodes (il en existe quatre différents) ainsi que leur propriété et leurs applications.

I Notion d'électrode :

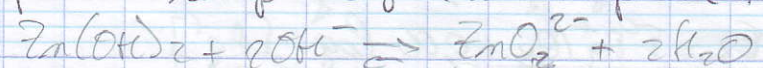
1) Réaction entre Cu^{2+} et Zn :

| | |
|---|---|
|  |  |
| <p>On obtient un précipité sur l'électrode (Zn)</p> | <p>la solution, bleue au départ, se décolore.</p> <p style="color: red;">$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$</p> |

On filtre le contenu du becher et on ajoute de la soude au 1/3 => précipitation.



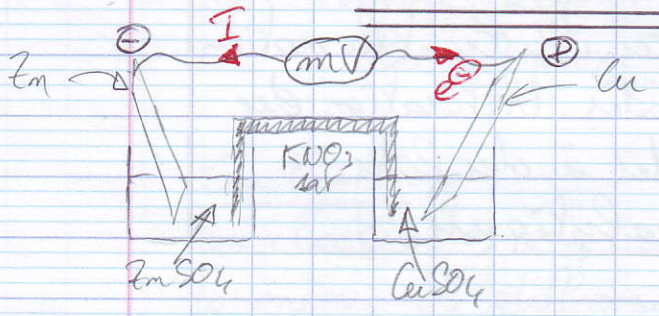
Par excès de soude, il y a disparition du précipité qui est remplacé par un complexe.



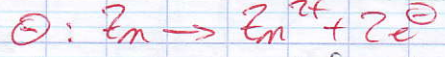
On dit que ZnO ($ZnO + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2$ est amphotère)



2) la Pile Daniell:



On observe un dépôt de précipité au niveau de l'électrode de Cu.



Alors que l'électrode de Zn se consomme.



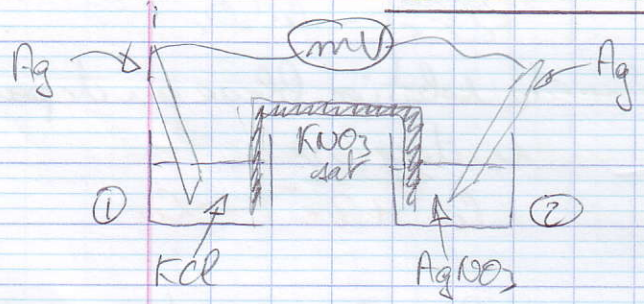
II les divers types d'électrodes :

1) Electrode du 1^{er} type

Elles sont constituées de métaux plongeant dans une solution contenant leur ion.

ex : les 2 électrodes de la pile Daniell.

2) Electrode du second type :



Ici il s'agit du metal qui plonge dans une solution contenant

son ion sous forme de précipité

ex : électrode de ~~AgCl~~.

Utilisation :

On peut, par ce dispositif, mesurer le produit de solubilité de AgCl.

① : $E_1 = E_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log \frac{K_s}{[Cl^-]}$

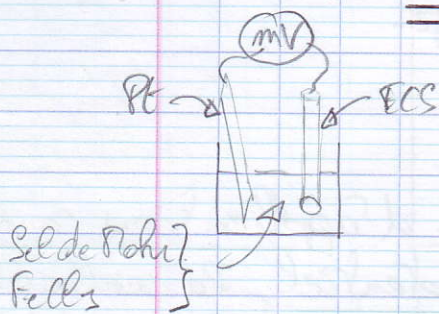
② : $E_2 = E_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log [Ag^+]$

$\Rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = 0,06 \log \frac{[Ag^+][Cl^-]}{K_s}$ or $[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-2}$

$\Rightarrow pK_s = \frac{\Delta E}{0,06} + 4$

Il suffit de mesurer ΔE ($\approx 0,34V$).

3) Electrode du 3^{eme} type :



Cette electrode est constituée d'une electrode quelconque plongeant dans une solution qui contient le même élément sous différents degrés d'oxydation.

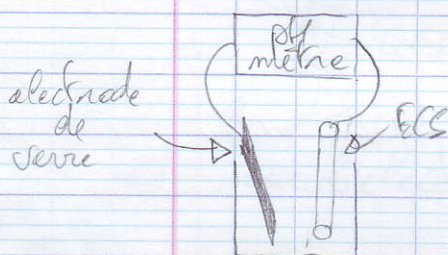
Utilisation :

On pourrait mesurer le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{ECS} \quad (\Delta E \approx 0,4V)$$

Le resultat n'est pas correct car le sel de Robin contient des ions sulfates susceptibles de former un complexe stable avec Fe^{3+} qui abaisse le potentiel standard.

4) Electrode à membrane : l'electrode de verre :

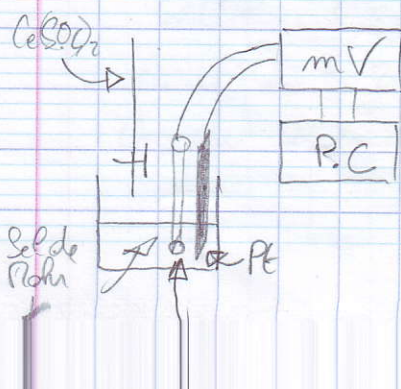


Une electrode à membrane est une electrode de spécifique. L'electrode de verre est celle des ions $[H^+]$ et permet de mesurer un pH.

à lancer en premier

III Application : Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

Cette manipulation est automatisée sous ordinateur ; il convient de la lancer en premier :




$$\frac{1}{2} eq \Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = lecture + 0,246$$

$$2 eq \Rightarrow E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = lecture + 0,246$$

A l'équivalence, on détermine $[Fe^{2+}]$





Rq : Comme précédemment, les ions Fe^{3+} sont peut-être complexés par SO_4^{2-} .

Conclusion :

les électrodes ont beaucoup d'applications concrètes : la mesure de différences de potentiel, la réalisation d'électrolyses ou de piles. Selon les manipulations, on choisit le type d'électrode qui convient. Il ne faut pas oublier que le potentiel d'une électrode est mesuré par rapport à une référence : l'électrode normale à hydrogène.

Potentiel d'électrode relatif

= dans une cellule dans laquelle l'électrode de gauche est une ENH et l'électrode de droite est l'électrode considérée.