

Ch. R1 (cours + TD) :

Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

INTRODUCTION

I. EVOLUTION DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES

- I.1. DEFINITIONS ET CONVENTIONS
- I.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE
- I.3. GRANDEURS STANDARD D'UNE REACTION REDOX

II. POTENTIEL D'ELECTRODE E

- II.1. ELECTRODE DE REFERENCE, POTENTIEL D'ELECTRODE
- II.2. FORMULE DE NERNST
- II.3. EVOLUTION ET EQUILIBRE D'UNE PILE ELECTROCHIMIQUE

III. ENTHALPIE LIBRE STANDARD ASSOCIEE A UNE REACTION ELECTROCHIMIQUE

- III.1. DEFINITION
- III.2. APPLICATION 1 : CALCUL DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE D'UNE REACTION REDOX
- III.3. APPLICATION 2 : CALCUL DE POTENTIELS REDOX STANDARD

IV. APPLICATION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UNE PILE BOUTON

ANNEXE : DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES

CONCEPTS-CLES

Générateur/récepteur électrochimique, réaction d'oxydo-réduction, tension à vide, anode et cathode, électrode, ESH, potentiel d'électrode, enthalpie libre électrochimique

COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- **R11** : Enoncer la relation entre l'affinité chimique d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu [I]
- **R12** : Relier l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels redox standard des couples mis en jeu [I]
- **R13** : Déterminer la valeur du potentiel redox standard d'un couple à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, autres potentiels redox standard...) [III]
- **R14** : Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de sa réaction de fonctionnement [I]
- **R15** : Etablir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique cédé par une cellule électrochimique [I]
- **R16** : Décrire et justifier le fonctionnement d'un générateur électrochimique [I,II]

INTRODUCTION

En PCSI, les réactions de transferts d'électrons, appelées réactions d'oxydo-réduction, ont été étudiées qualitativement, mais aussi quantitativement avec l'introduction sans démonstration de la relation de Nernst.

Cette année, nous allons développer des outils complémentaires permettant d'étudier tous les aspects des réactions redox en solution aqueuse, qui ont des applications autant en chimie industrielle qu'en chimie de synthèse ou en biochimie, et surtout dans la vie courante (piles, accumulateurs). Dans les chapitres suivants, nous aborderons :

- l'aspect thermodynamique de ces réactions, en nous appuyant sur le cours de thermochimie, sur la base des systèmes électrochimiques, piles et électrolyseurs, sous un angle essentiellement énergétique (chapitre R1) ;
- le couplage avec les réactions acido-basiques, de complexation ou de précipitation (chapitre R1), dans le prolongement de la PCSI ;
- l'aspect cinétique de ces réactions, central tant dans l'industrie que dans le domaine des matériaux (chapitres R2 et R3).

I. EVOLUTION DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES

Les résultats de ce chapitre, et dans ce paragraphe en particulier, obtenus sous contrôle thermodynamique, doivent souvent être nuancés par des considérations cinétiques, comme c'est souvent le cas en chimie !

I.1. DEFINITIONS ET CONVENTIONS

+ Réaction d'oxydo-réduction, réaction électrochimique :

Les réactions d'oxydo-réduction sont des **réactions de transfert d'un ou de plusieurs électron(s)**, entre une **espèce donneuse** appelée « **réducteur** » et une **espèce acceptrice** appelée « **oxydant** »¹. En solution aqueuse, elles sont de deux types :

- les réactions entre espèces en solution (exemple de la réaction entre les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, oxydants, et les ions $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$, réducteurs) : le transfert d'électrons se fait par contact direct (par « sphère interne ») ou indirect (par « sphère externe ») entre oxydant et réducteur.
- les **réactions électrochimiques**, qui mettent en jeu des **transferts d'électrons à l'interface entre la solution et une phase condensée** (solide ou liquide).

On étudie ici des systèmes électrochimiques, dont l'approche est plus simple et qui ont davantage d'applications concrètes, et on admettra que les résultats obtenus dans l'étude thermodynamique de tels systèmes peuvent s'étendre au premier cas.

+ Cellule électrochimique :

Une **cellule électrochimique** est un système formé de **deux électrodes** (aussi appelées **demi-piles**).

Une électrode est l'**association** de deux éléments :

- un **conducteur métallique** (souvent appelé improprement « électrode »), solide ou liquide
- un **électrolyte** (solution conductrice du courant)

l'ensemble des deux étant **associé à un couple oxydant/réducteur** dont les espèces chimiques sont présentes à l'électrode.

- Une cellule électrochimique peut convertir de l'énergie chimique en énergie électrique (dipôle fonctionnant en **générateur électrochimique : piles**) ; ou convertir de l'énergie électrique en énergie chimique (dipôle fonctionnant en **récepteur électrochimique : électrolyseurs**).

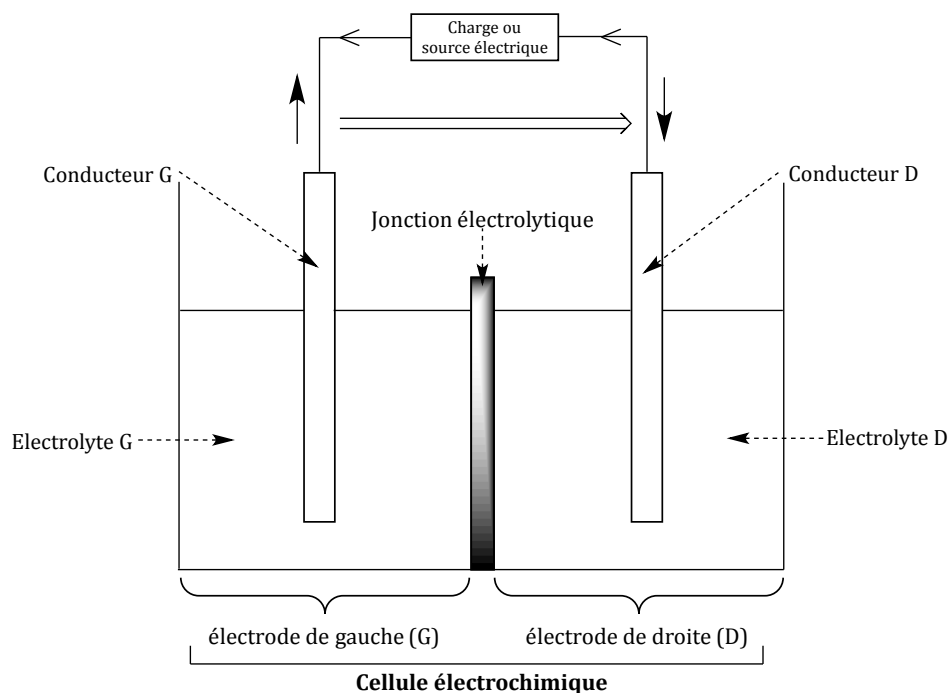
L'électrolyte peut être identique pour les deux électrodes ; plus communément, les deux électrolytes sont reliés par une **jonction électrolytique** qui assure le contact électrique entre les deux électrodes (paroi poreuse ou pont salin), et on négligera la différence de potentiel de jonction $\Delta V_{\text{jonction}}$ (c'est en général une bonne approximation).

On met en œuvre dans chaque demi-pile un couple oxydant/réducteur (le réducteur peut être le conducteur métallique de l'électrode : exemple de Pb, Zn...).

¹ Ces réactions s'accompagnent du réarrangement de la géométrie (le plus souvent) et de la structure électronique (toujours) de ces espèces.

+ Rappel : différents types d'électrodes (cf. annexe)

+ Conventions thermodynamiques prises pour ce cours :

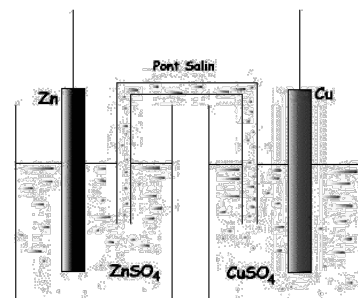


+ **Le sens conventionnel choisi pour le courant ($I > 0$) circulant à l'extérieur de la cellule électrochimique correspond à la consommation d'électrons, c'est-à-dire à la réduction de l'oxydant à l'électrode de droite, et donc à l'oxydation du réducteur à l'électrode de gauche.**

Exemple de la pile Daniell :



Expérimentalement, $I > 0$; on observe donc les réactions suivantes :



Pour un avancement unitaire, le nombre d'électrons consommés à droite et libérés à gauche est $n = n_G = n_D = 2$.

♠ **Attention** : Cela ne veut pas dire qu'effectivement, la réduction ne peut avoir lieu qu'à droite et l'oxydation qu'à gauche ! Ce choix est CONVENTIONNEL, il permet de définir le sens du courant si $I > 0$! Si $I < 0$, on aura, à l'inverse, réduction à gauche et oxydation à droite.

Anode et cathode :

Exercice de cours :Si $I > 0$, qui est l'anode ? la cathode ?Si $I < 0$, qui est l'anode ? la cathode ?**I.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE**

On considère une cellule électrochimique siège d'une transformation redox : $\begin{cases} \alpha_D \text{Ox}_D + n_D e^- = \beta_D \text{Red}_D \\ \beta_G \text{Red}_G = \alpha_G \text{Ox}_G + n_G e^- \end{cases}$ correspondant à une électrode de gauche qui fonctionne en anode et une électrode de droite qui fonctionne en cathode, ce qui correspond à $I > 0$.

Globalement, la réaction effective est : $\alpha_D \text{Ox}_D + \beta'_G \text{Red}_G = \beta'_D \text{Red}_D + \alpha'_G \text{Ox}_G$, avec **n le nombre de mol d'électrons échangés par mol d'avancement**. La réaction peut être spontanée (pile) ou bien forcée (électrolyseur) sans que le raisonnement ne soit modifié par la suite.

On se place entre les instants t et $t + dt$, durée au cours de laquelle l'**avancement** de la réaction redox varie de $d\xi > 0$. On se place dans les conditions d'une **transformation monotherme et monobare** ($P_{\text{ext}} = \text{cte}$ et $T_{\text{ext}} = \text{cte}$). Calculons la variation dG de l'enthalpie libre de la cellule électrochimique pendant cette transformation, de deux manières :

+ Calcul sur un chemin réversible ($\delta S_{\text{créée}} = 0$) :

→ Premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{p,rév}} + \delta W_{\text{élec,rév}}$$

→ Calcul de $\delta W_{\text{élec,rév}}$:

Pendant dt , il y a $(n d\xi)$ moles d'électrons échangés, soit une charge $\delta q = (n d\xi) \cdot (-\mathcal{F}) = -n\mathcal{F}d\xi$, où $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday, opposé de la charge d'une mole d'électrons par définition. Comme ils sont libérés au niveau de l'anode (lieu d'oxydation) et se dirigent vers la cathode (lieu de réduction), ils passent donc du potentiel électrique initial V_G au potentiel final $V_D = U + V_G$.

Le travail électrique reçu par les électrons échangés, extérieurs au système est donc cédé par le système. Son

expression est :
$$\delta W' = -dE_p = -\left(\underbrace{\delta q \cdot V_D}_{\text{état final}} - \underbrace{\delta q \cdot V_G}_{\text{état initial}} \right) = \delta q \cdot (V_G - V_D) = -\delta q \cdot U.$$

+ De plus, l'identité thermodynamique pour G s'écrit :

+ En identifiant les deux expressions :

Le travail électrique reçu par le système est donc : $\delta W_{\text{élec}} = -\delta W' = \delta q \cdot U = -n\mathcal{F}U d\xi$

Pour une transformation réversible, on remarque que $I \rightarrow 0$. Par définition de la tension à vide : $(U)_{I \rightarrow 0} = e$.

Le travail électrique reçu par le système est donc : $\delta W_{\text{élec,rév}} = -n\mathcal{F}e d\xi$.

→ Second principe de la thermodynamique :

$$dS = \delta Q/T_{\text{ext}} + \delta S_{\text{créée}} = \delta Q_{\text{rév}}/T \quad (T = T_{\text{ext}} \text{ lors d'une transformation réversible}) \Rightarrow \delta Q_{\text{rév}} = T dS$$

→ $\delta W_{\text{p,rév}} = -P dV$ ($P = P_{\text{ext}}$ lors d'une transformation réversible)

Ainsi : $dU = -P dV + T dS - n\mathcal{F}e d\xi$ d'où :

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + V dP + P dV - S dT - T dS$$

$$\text{soit : } \boxed{dG = V dP - S dT - n\mathcal{F}e d\xi}$$

$$dG = -S dT + V dP - \mathcal{A} d\xi = -S dT + V dP + \Delta_r G d\xi$$

R11 **R12** **R14**

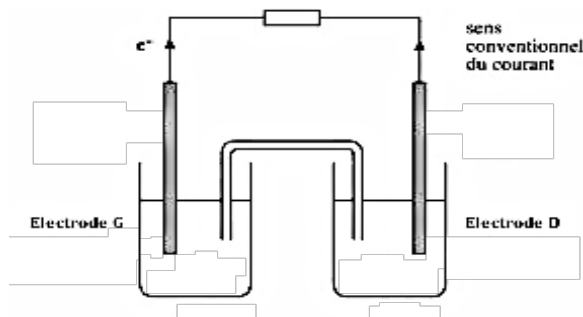
Tension à vide d'une cellule électrochimique et affinité chimique :

On considère une cellule électrochimique siège d'une transformation redox : $\begin{cases} \alpha_D \text{Ox}_D + n_D e^- = \beta_D \text{Red}_D \\ \beta_G \text{Red}_G = \alpha_G \text{Ox}_G + n_G e^- \end{cases}$

avec n électrons échangés par mol d'avancement global. La **tension à vide e est reliée à l'affinité chimique de la réaction redox et à son enthalpie libre de réaction** (véritable relation de Nernst) :

+ Cas d'une pile, réaction spontanée :

La réaction étant spontanée, $\mathcal{A} d\xi = n \mathcal{F} e d\xi > 0$. La réaction ayant lieu dans le sens direct (cathode effective à droite, anode effective à gauche), $d\xi > 0$ donc $e = E_D - E_G > 0$, de sorte que $E_D > E_G$. La cathode est donc le pôle « + », l'anode le pôle « - » (on aboutit au résultat inverse pour une réaction forcée).



R16

Sens spontané d'une réaction électrochimique (cas d'une pile) :+ Travail électrique maximum récupérable à partir d'une pile :

Entre deux états (initial I et final F), sur un **chemin isobare et isotherme** :

R15

Travail maximal récupérable à partir d'une pile :

Le travail électrique récupérable à partir d'une pile entre deux états, associés à une variation de l'enthalpie libre $\Delta G = G_f - G_i$, **est toujours tel que :**

$$W_{\text{élec récupérable}} \leq W_{\text{élec récupérable max}} = |\Delta G| \quad (W_{\text{élec récupérable}} = |\Delta G| \text{ pour un fonctionnement réversible de la pile}).$$

I.3. GRANDEURS STANDARD D'UNE REACTION REDOX

La connaissance de la tension à vide d'une cellule électrochimique dans les conditions standard, e° , à différentes températures, permet l'accès à l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction redox, ainsi qu'à $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$:

Grandeurs standard des réactions électrochimiques :

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ \qquad \Delta_r S^\circ = n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT} \qquad \Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right)$$

Preuve : La première relation découle de l'analyse du I.2. Pour l'expression de $\Delta_r S^\circ$:

II. POTENTIEL D'ÉLECTRODE E

II.1. ELECTRODE DE REFERENCE, POTENTIEL D'ÉLECTRODE

Le but de ce paragraphe est d'attribuer un potentiel unique E à une électrode donnée, transposable à toutes les cellules électrochimiques dont elle fait partie, pour en calculer la tension à vide. Un potentiel étant défini à une constante près, il faut fixer le potentiel d'électrode d'une électrode de référence.

Electrode de référence absolue :

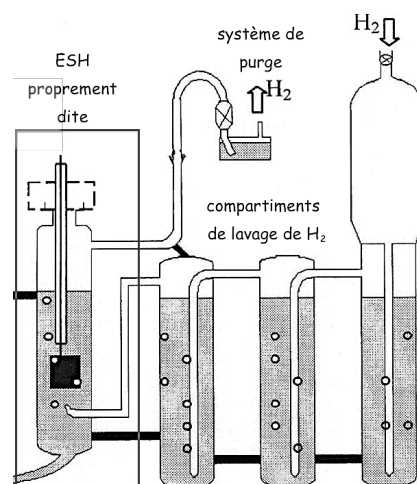
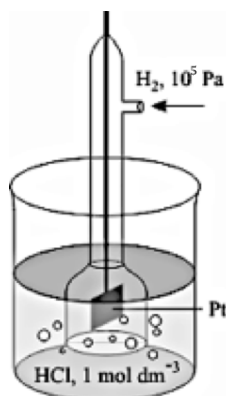
L'électrode de référence absolue pour les potentiels d'électrode est, par convention, l'électrode standard à hydrogène (ESH) :

Pour l'ESH, le potentiel d'électrode est conventionnellement pris nul :

Rappelons la constitution pratique d'une ESH approchée, l'électrode normale à hydrogène, ENH.

L'ENH diffère d'une ESH en cela que les ions H^+ ne peuvent se comporter comme s'ils étaient infiniment dilués...

L'ESH est donc une électrode hypothétique.



Potentiel d'électrode (assimilé au potentiel redox $E_{Ox/Red}$) :

II.2. RELATION DE NERNST

Considérons donc la cellule électrochimique précédente. Si $I > 0$:

- Réaction électrochimique à l'électrode de droite : $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$
- Réaction électrochimique à l'électrode de gauche : $(n/2) \text{H}_2(\text{g}) = n \text{H}^+(\text{aq}) + n e^-$

Réaction redox globale : $\alpha \text{Ox} + (n/2) \text{H}_2(\text{g}) = \beta \text{Red} + n \text{H}^+(\text{aq})$

Pour cette réaction : $\Delta_r G = -nFe = -nF(E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{ESH}}) = -nFE_{\text{Ox/Red}}$, soit : $\Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = -nFE_{\text{Ox/Red}}$.

Or, de même : $\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{Ox/Red}}^\circ$. D'où : $-nFE_{\text{Ox/Red}} = -nFE_{\text{Ox/Red}}^\circ + RT \ln Q_r$ avec : $Q_r = \frac{a_{\text{Red}}^\beta a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}_2(\text{g})}^{n/2}} = \frac{a_{\text{Red}}^\beta}{a_{\text{Ox}}^\alpha}$, compte tenu de la constitution de l'ESH ($a_{\text{H}^+} = a_{\text{H}_2(\text{g})} = 1$). Cela conduit à la formule de Nernst :

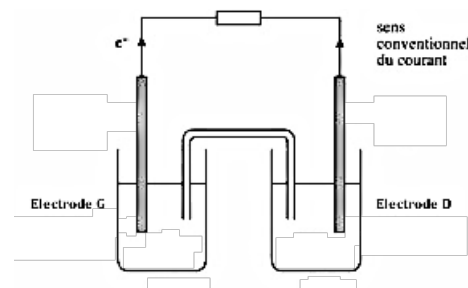
Relation de Nernst :

Le potentiel d'électrode associé au couple Ox/Red et à la « demi-équation » électrochimique $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$ est :

Numériquement, $\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,059 \log x$ à 25 °C et en V, donc :

II.3. EVOLUTION ET EQUILIBRE D'UNE PILE ELECTROCHIMIQUE

On considère une pile constituée de deux couples redox : Ox_G/Red_G à gauche et Ox_D/Red_D à droite. Si $E_{\text{Ox/Red}}^G < E_{\text{Ox/Red}}^D$, $I > 0$: les électrons circulent à l'extérieur du circuit du pôle - (électrode de gauche) vers le pôle + (électrode de droite), si la réaction est spontanée. Il y a donc oxydation au pôle - et réduction au pôle +.



R16

- **Pour une pile** (évolution spontanée d'une cellule électrochimique), et plus généralement pour une réaction d'oxydo-réduction entre les espèces de deux couples redox :

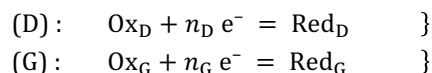
- **La réaction est spontanée jusqu'à ce que les potentiels des deux demi-piles ne s'égalisent ;**

à l'équilibre ($I = 0$) :

III. ENTHALPIE LIBRE STANDARD ASSOCIEE A UNE REACTION ELECTROCHIMIQUE

III.1. DEFINITION

Considérons la réaction redox entre les couples redox Ox_G/Red_G et Ox_D/Red_D au sein d'une cellule électrochimique constituée des deux électrodes correspondantes. La réaction globale est la combinaison des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes :



L'enthalpie libre standard de la réaction globale est : $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ = -n_G n_D \mathcal{F}(E_D^\circ - E_G^\circ) = n_G(-n_D \mathcal{F}E_D^\circ) - n_D(-n_G \mathcal{F}E_G^\circ)$

Enthalpie libre standard associée à une réaction électrochimique à l'électrode :

On associe au couple Ox/Red une réaction électrochimique d'équation :

(« demi-équation électrochimique ») qui a pour enthalpie standard :

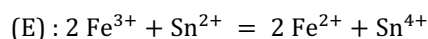
+ Intérêt : L'enthalpie libre standard de la réaction redox est une combinaison linéaire des $\Delta_{1/2} G^\circ$ et on peut utiliser la **loi de Hess** :

On admet que l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction en solution (non électrochimique) s'exprime de la même manière.

III.2. APPLICATION 1 : CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE D'UNE REACTION REDOX

Exemple : Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction redox en solution aqueuse :

R13



On donne : $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = E_1^\circ = 0,13 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$

Constante d'équilibre d'une réaction redox :

Plus généralement, pour la réaction mettant en jeu dans le sens direct l'oxydant Ox_2 et le réducteur Red_1 , avec échange de n électrons, la constante d'équilibre de la réaction redox est :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_2^\circ - E_1^\circ)\right)$$

A 25 °C, on a approximativement :

NB : Si Ox_2 est un oxydant plus fort que Ox_1 , $K^\circ > 1$: la réaction est favorable dans le sens de l'oxydation de Red_1 par Ox_2 , et non dans le sens de l'oxydation de Red_2 par Ox_1 . Tout ceci est bien cohérent.

On pourra utiliser cette formule, mais on fera TRES attention au signe de la différence ($E_2^\circ - E_1^\circ$), positif si la réaction est spontanée (règle de gamma) ou négatif dans le cas contraire...

III.3. APPLICATION 2 : CALCUL DE POTENTIELS REDOX STANDARD

Le but est de combiner des réactions électrochimiques avec d'autres réactions en solution et d'utiliser la loi de Hess sur les enthalpies libres standard.

R13 Exemple 1 : Etablir la relation entre $E_1^\circ = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ$, $E_2^\circ = E_{Fe^{2+}/Fe(s)}^\circ$ et $E_3^\circ = E_{Fe^{3+}/Fe(s)}^\circ$. On pourra ainsi calculer l'un d'entre eux connaissant les deux autres.

R13 Exemple 2 : Réaction redox mettant en jeu un acide ou sa base conjuguée

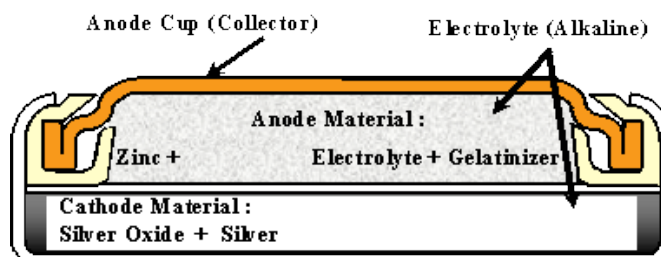
Calculer $E_1^\circ = E_{ClO^-/Cl^-}^\circ$ sachant que $E_2^\circ = E_{HClO/Cl^-}^\circ = 1,63 \text{ V}$ et $pK_A(HClO/ClO^-) = 7,5$. Pourquoi utilise-t-on l'eau de Javel à pH basique ?

R13 Exemple 3 : Réaction redox mettant en jeu un précipité

Calculer $E_1^\circ = E_{\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}}^\circ$ sachant que $E_2^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}}^\circ = 0,80 \text{ V}$ et que $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

IV. APPLICATION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UNE PILE BOUTON

Une pile bouton SR44E est une pile alcaline dont la composition est donnée sur le schéma ci-dessous (l'électrolyte est un gel aqueux d'hydroxyde de potassium ; silver = argent) :



1/ Ecrire les équations de réaction ayant lieu aux électrodes (anode et cathode, en milieu fortement basique), et l'équation globale de réaction lorsque la pile débite. En déduire la représentation conventionnelle de la pile SR44E.

2/ A 298 K, la tension à vide mesurée est de $e(298\text{ K}) = 1,67\text{ V}$. Après avoir exprimé cette tension à vide en fonction des données du problème, en déduire une valeur approchée de la constante de solubilité de l'oxyde d'argent $\text{Ag}_2\text{O(s)}$, $K'_s(\text{Ag}_2\text{O})$.

3/ On mesure la tension à vide à différentes températures au voisinage de 298 K. Les données collectées sont réunies dans le tableau ci-dessous :

$T\text{ (K)}$	273	298	325	375
$e\text{ (V)}$	1,677	1,668	1,658	1,641

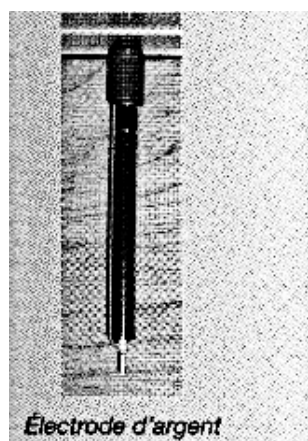
Evaluer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction de fonctionnement de la pile à 298 K.

Données : $R = 8,314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
 $E_1^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}}^\circ = 0,799\text{ V}$
 $\text{p}K_s(\text{Zn(OH)}_2) = 17,0$

$\mathcal{F} = 96485\text{ C mol}^{-1}$
 $E_2^\circ = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^\circ = -0,762\text{ V}$

ANNEXE : DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES

(tiré de Tec&Doc Chimie PC/PC*)



Électrode d'argent

- **Électrode de première espèce** : électrode métallique usuelle, c'est-à-dire métal en contact avec l'un de ses ions (Fig. 6).

Exemple : $\text{Ag}_{(s)} | \text{Ag}^+$ (fil d'argent dans AgNO_3).

Cette électrode permet de :

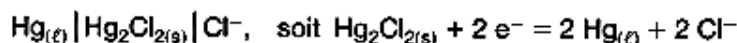
- mesurer le $E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$ à partir d'une solution étalon de AgNO_3 , d'après $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$;
- déterminer des constantes d'équilibre de précipitation ou de complexation (Ag^+ donne $\text{AgCl}_{(s)}$ ou $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) par comparaison entre les potentiels mesurés pour l'ion libre ou pour l'ion précipité ou complexé ;
- suivre des titrages par précipitation ou complexation.

NB : l'ESH est aussi considérée, comme toute électrode où le réducteur est en phase gazeuse, comme une électrode de première espèce.

- **Électrode de seconde espèce** : électrode métallique en contact avec sel peu soluble de ce métal et sel à anion commun.

Exemple : $\text{Ag}_{(s)} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{K}^+, \text{Cl}^-$

- La plus célèbre est l'électrode au calomel saturée (ou ECS), la présence de KCl à saturation assurant un potentiel constant (Fig. 7).



$$E = E^0_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})} + 0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2_{\text{sat}}} \Rightarrow E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V à } 25^\circ\text{C}.$$

- Cette électrode joue le rôle d'électrode de référence secondaire à la place de l'ESH.

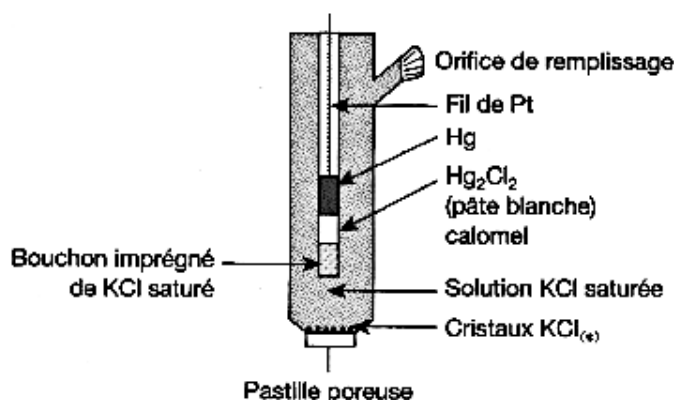


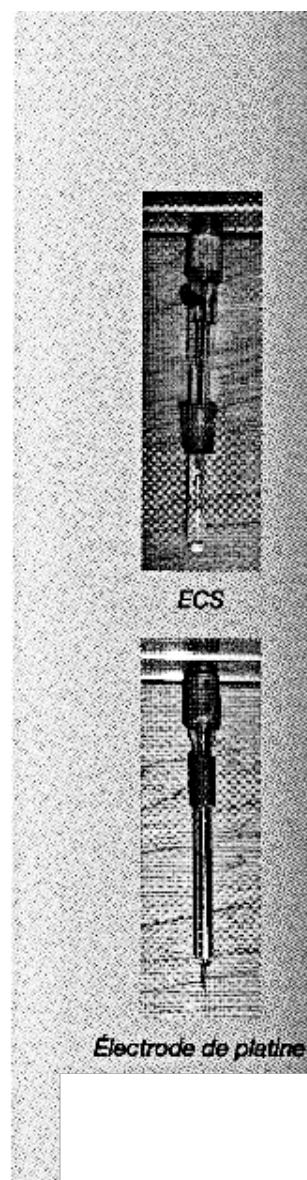
Figure 7

- **Électrode de troisième espèce** : électrode constituée par un métal inerte (le platine) plongeant dans une solution Ox/Red d'un même couple (Fig. 8).

Exemple : $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

Une telle électrode permet :

- de mesurer le $E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$ à partir de solutions étalons ;
- de déterminer des constantes d'équilibre de réactions d'oxydoréduction ;
- de suivre des titrages redox.



Électrode de platine