

Expériences sur la notion de potentiel d'électrode

par M. JUBAULT et A. TALLEC,

Université de Rennes

Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

La notion de potentiel d'électrode est souvent mal interprétée ; en particulier, la confusion avec le potentiel électrique conduit à des formulations incorrectes, du type :

- « l'électrode prend le potentiel de la solution »,
- « une électrode de référence possède un potentiel constant ».

Le but de ce bref article est de montrer expérimentalement que *deux électrodes de référence identiques peuvent se situer à des niveaux de potentiel différents*. Cette apparente anomalie résulte du fait que les potentiels d'électrodes traduisent l'existence d'une d.d.p. interfaciale électrode-solution [1]. Ainsi, lorsqu'un métal M plonge dans une solution du cation correspondant M^{n+} , il existe entre le niveau de potentiel du métal φ_M et le niveau du potentiel de la solution $\varphi_{M^{n+}}$ une d.d.p. liée au potentiel d'électrode E par :

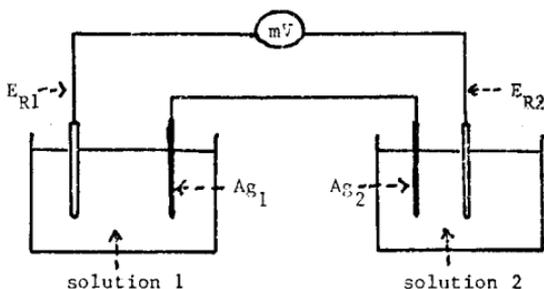
$$E = \varphi_M - \varphi_{M^{n+}} + C^{te} = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]$$

(en confondant activités et concentrations).

La valeur numérique de la constante n'est pas déterminable ; elle dépend de l'origine conventionnelle des potentiels d'électrode. Nous la poserons arbitrairement égale à zéro.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Il est schématisé ci-après :



Deux électrodes d'argent — Ag_1 et Ag_2 —, reliées par un fil de cuivre, plongent dans deux solutions identiques, constituées par un mélange de :

50 ml de $AgNO_3$ à 10^{-2} mol.l $^{-1}$

50 ml de NH_4NO_3 à 10^{-1} mol.l $^{-1}$.

Les deux électrodes de référence sont identiques : on peut utiliser des électrodes au sulfate mercurieux ou, plus simplement, deux électrodes au calomel, munies d'une allonge garnie d'une solution de nitrate d'ammonium (on évite ainsi la diffusion des chlorures dans la solution contenant les ions Ag^+).

La f.é.m. de la pile $E = E_{R2} - E_{R1}$ est en principe nulle ; cependant, si les électrodes de référence ont subi de mauvais traitements (en particulier, polarisation trop forte), la f.é.m. initiale — que nous noterons E_o — peut être de quelques millivolts.

On ajoute alors progressivement v ml d'une solution d'ammoniac 10^{-1} mol.l $^{-1}$ à la solution 2 : il apparaît une d.d.p. E_v entre les deux électrodes de référence, le pôle positif de la pile étant constitué par l'électrode de référence n° 2. Le tableau ci-après rassemble les résultats d'une expérience : ΔE représente la différence $E_v - E_o$.

Tableau

v (ml NH_3)	ΔE (V)	pAg.	v (ml NH_3)	ΔE (V)	pAg.
0	0	2,30	14	0,152	4,83
2	0,009	2,45	16	0,169	5,12
4	0,021	2,65	18	0,182	5,33
6	0,033	2,85	20	0,192	5,50
8	0,051	3,15	30	0,224	6,03
10	0,085	3,72	40	0,242	6,33
12	0,125	4,38	50	0,254	6,53

INTERPRETATION.

La situation de départ mérite apparemment peu de commentaires : deux électrodes de références identiques, plongeant dans deux solutions identiques reliées par un conducteur métallique, « prennent évidemment le même potentiel ». Cependant, pour bien interpréter la suite de l'expérience, il n'est pas inutile de visualiser les niveaux de potentiel des différentes phases (schéma 1).

Les potentiels des deux électrodes d'argent sont égaux :

$$E_{Ag} = \varphi_{Ag} - \varphi_s = E_{Ag}^o + 0,06 [Ag^+]_o \quad \text{avec} \quad [Ag^+]_o = 5 \cdot 10^{-3}.$$

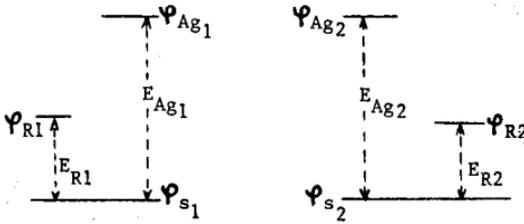


Schéma 1

Les deux solutions sont équipotentiellles ; les deux électrodes de référence prennent des niveaux φ_{R1} et φ_{R2} , tels que les différences :

$$E_{R1} = \varphi_{R1} - \varphi_{S1} \quad \text{et} \quad E_{R2} = \varphi_{R2} - \varphi_{S2}$$

sont égales et E_o est nulle (avec la réserve indiquée précédemment).

On voit ainsi apparaître la caractéristique d'une électrode de référence : la *d.d.p. interfaciale électrode-solution est constante*.

Après addition d'ammoniac, la concentration en ions Ag^+ dans la solution 2 diminue, entraînant une décroissance de E_{Ag2} . Mais les deux électrodes d'argent restent équipotentiellles ; c'est alors le niveau potentiel φ_{S2} qui « se déplace » et devient supérieur à φ_{S1} . Les deux solutions ne sont plus équipotentiellles (schéma 2).

Les différences E_{R1} et E_{R2} restant constantes, le niveau φ_{R2} subit le même déplacement que φ_{S2} et devient supérieur à φ_{R1} . Les niveaux potentiel des deux électrodes de référence sont devenus différents et l'on mesure la *d.d.p.* :

$$E_v = \varphi_{R2} - \varphi_{R1}$$

E_v peut se calculer de la façon suivante :

$$\varphi_{Ag1} - \varphi_{R1} = E_{Ag1} - E_{R1} = E^o_{Ag} + 0,06 \log [Ag^+]_o - E_{R1}$$

$$\varphi_{Ag2} - \varphi_{R2} = E_{Ag2} - E_{R2} = E^o_{Ag} + 0,06 \log [Ag^+]_v - E_{R2}$$

($[Ag^+]_v$ représente la concentration en ions Ag^+ dans la solution 2 après addition de v ml de solution d'ammoniac).

$$E_v = E_{Ag1} - E_{R1} - E_{Ag2} + E_{R2} = 0,06 \log \frac{[Ag^+]_o}{[Ag^+]_v}$$

puisque $E_{R1} = E_{R2}$.

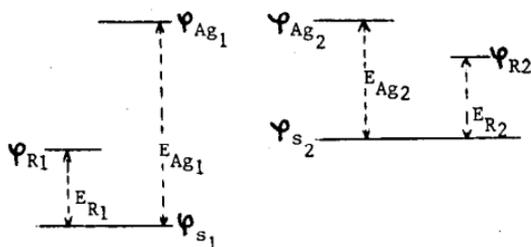


Schéma 2

Remarque.

Etude de l'ion complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Accessoirement, l'expérience peut être utilisée pour étudier la stabilité de l'ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Pour $v > 10$ ml, on peut considérer la complexation quasi quantitative des ions Ag^+ ; on a alors :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{0,5}{100 + v} \quad [\text{NH}_3] = \frac{0,1v - 1}{100 + v}$$

La concentration en Ag^+ libres peut se déduire de E_v ; le tableau donne :

$$\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+]_v$$

On peut alors calculer :

$$K_D = [\text{Ag}^+]_v \frac{(0,1v - 1)^2}{0,5(100 + v)}$$

ou :

$$\text{pK}_D = \text{pAg} + \log \frac{0,5(100 + v)}{(0,1v - 1)^2}$$

Exemples :

$$v = 20 \text{ cc} \quad \text{pK}_D = 5,50 + 1,78 = 7,28$$

$$v = 30 \text{ cc} \quad \text{pK}_D = 6,03 + 1,21 = 7,24$$

$$v = 40 \text{ cc} \quad \text{pK}_D = 6,33 + 0,89 = 7,22$$

$$v = 50 \text{ cc} \quad \text{pK}_D = 6,53 + 0,67 = 7,20$$

$$\text{pK}_D = 7,24 \pm 0,04$$

résultat en parfait accord avec la valeur indiquée dans la littérature [2].

GENERALISATION.

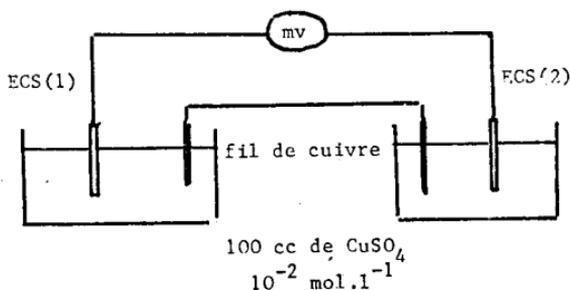
Le montage que nous proposons remplace avantageusement le dispositif classique, qui consiste à utiliser un pont de jonction électrolytique pour rendre — aux potentiels de jonction près — deux solutions équipotentielles.

Dans notre cas, un conducteur métallique équipotentiel relie deux solutions situées à des potentiels différents.

La généralisation à l'étude d'autres réactions est immédiate :

- formation de complexes $\text{Ag}^+ - \text{E.D.T.A.}$, $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$... par addition d'une solution du ligande approprié,
- formation d'halogénures d'argent par addition d'ions Cl^- , Br^- ou I^- ...

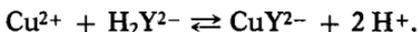
D'autres électrodes métalliques sont utilisables. Ainsi le montage ci-après permet-il la mise en évidence et l'étude de complexes cuivriques :



L'addition, dans le compartiment de droite de 20 ml d'une solution à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ du sel disodique de l'E.D.T.A. ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) provoque l'apparition d'une f.é.m. qui augmente lentement et finit par se stabiliser pour :

$$\Delta E = E(\text{ECS } 2) - E(\text{ECS } 1) = 0,150 \text{ V.}$$

La formation du complexe est donc lente :



A l'équilibre :

- dans le compartiment de gauche $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2}$
- dans le compartiment de droite $[\text{CuY}^{2-}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$

et :

$$K_D = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{CuY}^{2-}]} = [\text{Cu}^{2+}]$$

d'où :

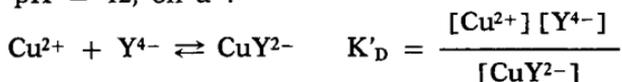
$$\Delta E = 0,03 \log \frac{10^{-2}}{K_D}.$$

On en déduit :

$$\text{p}K_D = 7,0.$$

Le milieu est alors acide ; par addition de KOH concentrée, l'équilibre de formation de CuY^{2-} est déplacé vers la droite.

Vers $\text{pH} = 12$, on a :



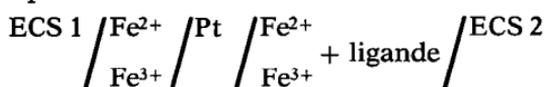
et :

$$\Delta E \simeq 0,24 = 0,03 \log \frac{10^{-2}}{K'_D}$$

d'où :

$$\text{p}K'_D = 10,0.$$

Des complexes du fer II ou du fer III peuvent être étudiés à l'aide de la pile :



Bien d'autres applications sont encore envisageables.

Nous souhaitons que la réalisation de telles expériences amène étudiants et enseignants à réfléchir sur la notion de potentiel d'électrode si souvent utilisée mais pas toujours bien comprise. Si cette réflexion permettait à tous de mieux assimiler cette notion, le modeste but que nous nous fixons en écrivant cet article serait atteint.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A TALLEC. — B.U.P. n° 635, p. 1161.
- [2] G. CHARLOT. — *L'analyse qualitative et les réactions en solution.* Masson. Paris.
