

## Fiche technique

# Électrodes

### I. Mesures potentiométriques : aspects généraux

La potentiométrie regroupe un ensemble de méthodes de mesure de tension (différence de potentiel) permettant un accès à des informations relatives à la composition des systèmes physico-chimiques. On se limitera ici au cas des solutions aqueuses, éventuellement en contact avec des phases solides ou gazeuses. Le lien potentiel-composition est établi *via* la formule de Nernst, ce qui suppose qu'elle soit applicable. Autrement dit, il faut que le système soit à l'équilibre physico-chimique au moment de la mesure. Ceci appelle deux remarques importantes :

- Le suivi cinétique par potentiométrie n'a de sens que si l'évolution est suffisamment lente pour qu'on puisse considérer un quasi-équilibre à chaque instant.
- Toute mesure en présence d'air est nécessairement hors-équilibre, sinon le potentiel de la solution serait imposé par l'équilibre  $O_2/H_2O$ . Il est donc préférable de désaérer les solutions avant de faire les mesures par barbotage de gaz inerte et de maintenir une atmosphère inerte au-dessus de la solution. Pour bon nombre de mesures, on ne le fait pas car l'équilibre entre  $O_2$  et  $H_2O$  étant lent à s'établir, le potentiel de la solution est imposé par d'autres facteurs, en particuliers ceux sur lesquels on cherche des informations. On retiendra néanmoins qu'un barbotage de gaz inerte peut permettre d'améliorer des mesures (en stabilisant le potentiel par exemple).

On peut réaliser des mesures de tension hors-équilibre dans le cadre de méthodes non stationnaires, avec des courants imposés. Dans ce cadre, la formule de Nernst ne s'applique pas et on doit raisonner sur des courbes de polarisation (courbes i-E).

*N.B.* La mesure d'une tension nécessite toujours **deux** électrodes : une électrode de mesure dont le potentiel est indicatif de la composition du système et une électrode de référence, de potentiel fixe (et en général connu).

*Remarque* : Dans le cas de mesures effectuées sur des piles de concentration, on utilise deux électrodes de potentiel variable et pas d'électrode de référence.

*Remarque* : cellules de conductimétrie vs. électrodes

Les électrodes sont le siège d'équilibre redox. Les cellules de conductimétrie ne sont pas des électrodes en ce sens : aucun équilibre redox ne s'y établit (il vaut mieux l'éviter). Elles sont juste constituées de plaques de platine recouvert de poudre de platine finement divisé entre lesquelles on établit un courant alternatif qui permet d'accéder à la résistance de la portion de solution comprise entre les plaques.

### II. Électrodes de mesure classiques

#### Électrodes métalliques de 1<sup>ère</sup> espèce

Une plaque métallique en fer, zinc ou cuivre peut constituer une électrode de mesure dont le potentiel est relié à la concentration des ions métalliques :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]$$

Les électrodes d'argent rentrent dans ce cadre mais se présentent le plus souvent sous la forme d'un petit barreau d'argent implanté dans une structure en verre surmonté d'un dispositif de connexion (figure ci-contre).



### Électrode de 3<sup>e</sup> espèce



La plus couramment rencontrée est l'électrode de platine : petit fil de platine implanté dans une structure en verre surmonté d'un dispositif de connexion (figure ci-contre). Elle permet d'avoir des informations sur les couples redox dont les deux espèces sont dissoutes en solution, comme par exemple le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

On la distingue de l'électrode d'argent car le fil est en général fin alors que l'extrémité d'une électrode d'argent a un diamètre de quelques millimètres.

Les électrodes métalliques peuvent s'encrasser par adsorption ou oxydation. Il convient de les nettoyer avant chaque usage, au moins à l'eau distillée. En cas d'insuffisance de ce type de nettoyage, un lavage à l'acide peut s'avérer nécessaire. Il faut utiliser un acide qui n'attaque pas le métal.

### Électrode de verre



L'électrode de verre (figure ci-dessus) est indicatrice de l'activité des ions  $\text{H}^+$  (aq). Elle est utilisée avec un pH-mètre plutôt qu'un voltmètre classique. Cet appareil permet une conversion automatique de la mesure de tension en une valeur de pH. Il existe une relation affine entre pH et potentiel de l'électrode de verre, d'où la nécessité d'étalonner l'appareil avec deux solutions tampon (car deux paramètres dans la relation affine).

Il existe des électrodes de verre combinées (figure ci-contre) qui contiennent une électrode de référence interne (utilisant souvent le couple  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ) en plus de l'électrode de mesure. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser une autre électrode de référence, contrairement à une électrode de verre classique où l'électrode de référence externe est indispensable.



*N.B.* Lors de mesures de potentiométrie, on note parfois certaines instabilités. Ceci peut venir du système lui-même (*cf* remarques générales précédentes), de la propreté des électrodes, ou de problème de connexion des câbles. Mais le cas le plus fréquemment rencontré avec les étudiants reste l'oubli de branchement des électrodes... **Vérifiez toujours vos branchements !**

## III. Électrodes de référence classiques

L'électrode de référence par essence est l'électrode standard à hydrogène. Pour des raisons techniques, sa manipulation est rare. On utilise plutôt des électrodes de référence de 2<sup>e</sup> espèce.

Une électrode de référence doit avoir un potentiel fixe, de préférence connu, le temps de la durée de l'expérience. En général, ce potentiel dépend de la température (notamment *via* le  $E^{\circ}$  du couple redox qui y est impliqué et *via* le facteur  $RT/F$ ). Elle ne doit pas réagir avec le système.

### Électrode au calomel saturée (ECS)

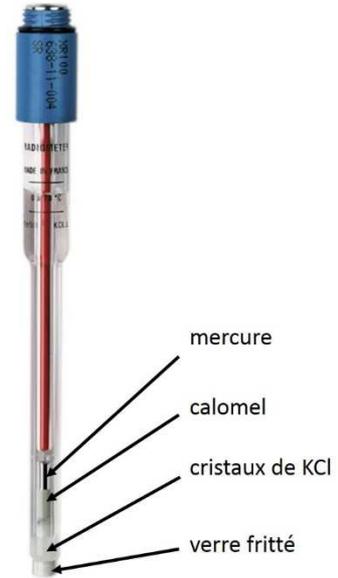
Elle fait intervenir le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$  (calomel :  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Son potentiel est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Le potentiel est maintenu fixe (à T donné) en maintenant la concentration en chlorure constante par saturation de l'électrode en KCl.

On conserve cette électrode à l'aide d'un capuchon rempli de solution saturée de chlorure de potassium (pas d'eau distillée !)

*Remarque* : c'est l'électrode qui est saturée, pas le calomel !



### Électrode au sulfate mercurieux (ESM)

Elle est utilisée en remplacement de l'ECS lorsque le milieu est susceptible d'interagir avec les constituants de l'ECS. C'est en particulier le cas en argentimétrie, où les ions chlorure peuvent réagir avec les ions argent.

Son principe est analogue à celui de l'ECS mais en remplaçant les chlorures par des sulfates. On sature l'électrode avec du sulfate de potassium. Elle est d'apparence comparable, souvent avec une gaine bleue à la place de la gaine rouge usuelle des ECS.

On conserve cette électrode à l'aide d'un capuchon rempli de solution saturée de sulfate de potassium.

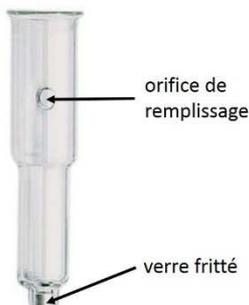
### Électrode argent-chlorure d'argent saturée

Les réglementations sur l'usage du mercure tendent à introduire l'utilisation d'électrodes de référence sans mercure. C'est le cas de l'électrode d'argent-chlorure d'argent saturée. Elle implique le couple  $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$  :

$$E = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Son milieu est saturé en KCl de façon à maintenir la concentration de chlorure constante.

*N.B.* Elle ne peut pas être utilisée en argentimétrie et pour toute autre technique sensible aux ions chlorure ou argent.



*Remarque* : pour éviter un contact direct entre l'électrode de référence et la solution d'étude, on peut la protéger par une allonge (ou sur-électrode) qu'on remplit d'une solution conductrice inerte (nitrate de potassium assez fréquemment). Ce dispositif crée des différences de potentiel supplémentaires et une électrode protégée peut avoir un potentiel différent de celui qu'on trouve dans les tables : il suffit de mesurer ce potentiel à l'aide d'une autre électrode de référence dans une solution conductrice.