

§ 8 (suite)

Equation de Nernst



Potentiel standard et équilibre

Nous avons vu au chapitre 5 que l'enthalpie libre standard de réaction ΔG_r^0 est reliée à la constante d'équilibre K de la réaction par :

$$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K$$

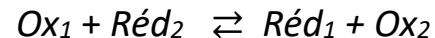
Or, il a été établi dans ce chapitre que l'enthalpie libre standard de réaction est reliée d'autre part à la f.é.m. standard d'une pile par :

$$\Delta G_r^0 = -n \mathcal{F} \cdot \Delta E^0$$

En combinant les deux expressions, il vient :

$$-n \mathcal{F} \cdot \Delta E^0 = -RT \cdot \ln K$$

Cette expression permet de calculer la constante d'équilibre d'une réaction



à partir de la f.é.m. standard de la pile correspondante:

$$\ln K = \frac{n \mathcal{F} \cdot \Delta E^0}{RT}$$

Le facteur $RT / \mathcal{F}$ apparaît souvent en électrochimie. A 25 °C (298,15 K), sa valeur est $2,5693 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$, ou encore 0.025693 V (= 25.7 mV). A cette température, on a donc :

$$\ln K = \frac{n \cdot \Delta E^0}{0.025693 \text{ V}}$$

L'équation de Nernst

La formule qui permet de prévoir la variation de la f.é.m. avec la concentration et la pression s'exprime sous la forme d'une équation découverte par le chimiste allemand Walther Nernst.

Nous savons déjà depuis le Chapitre 5 comment ΔG_r varie avec la composition :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln Q$$

où Q est le quotient réactionnel défini plus tôt. Puisque :

$$\Delta G_r^0 = -n \mathcal{F} \Delta E^0, \text{ il vient : } -n \mathcal{F} \Delta E = -n \mathcal{F} \Delta E^0 + RT \ln Q$$

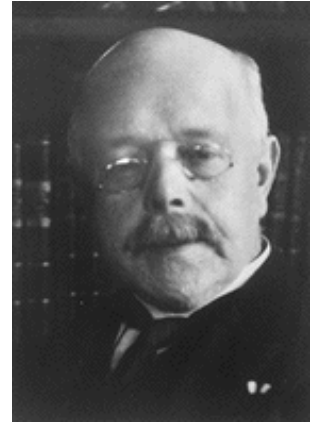
ou encore, en divisant les deux membres par $-n \mathcal{F}$:

$$\underline{\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln Q} \quad (\text{équation de Nernst})$$

Pour la demi-réaction: $Ox + n e^- \rightarrow Réd$:
$$E = E^0 - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{a(Réd)}{a(Ox)}$$

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, Q augmente de 0 ($E = \infty$) jusqu'à atteindre la valeur de K à l'équilibre, où

$$E^0 = \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln K \quad \text{et donc} \quad E = 0. \quad \text{On notera que } a(e^-) = 1.$$

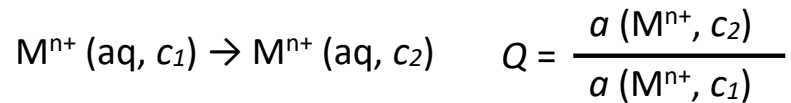


Walther H. Nernst
(1864-1941)
Prix Nobel 1920

Pile de concentration

Imaginons une cellule galvanique constituée de deux demi-piles contenant le même couple rédox M^{n+} / M de part et d'autre mais différant par la concentration des ions M^{n+} en solution. Un tel dispositif est appelé une **pile de concentration**.

Si $c_1 > c_2$, la réaction d'oxydo-réduction globale dans le sens spontané s'écrit :

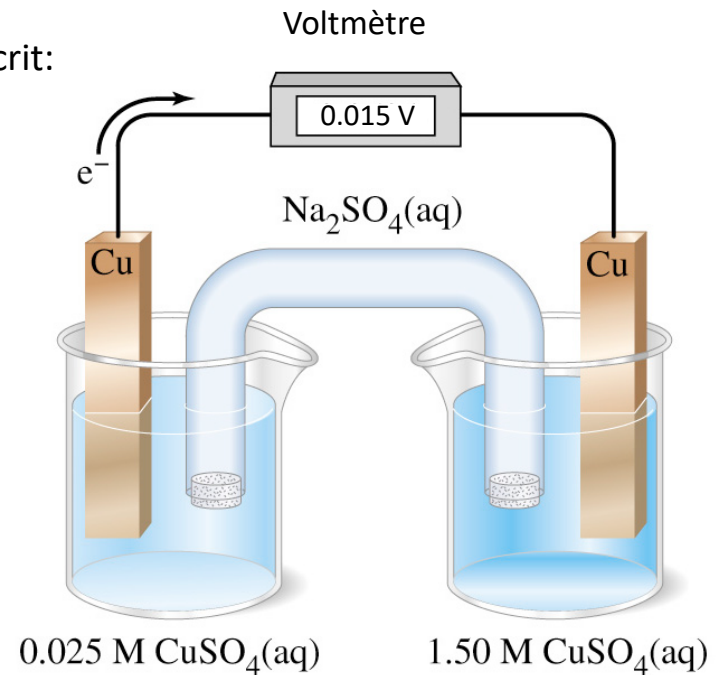


La f.é.m. standard DE^0 d'une telle pile, donné par la différence $E^0 (M^{n+}/M) - E^0 (M^{n+}/M)$ est évidemment nul. La loi de Nernst s'écrit alors :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q = 0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a(M^{n+}, c_2)}{a(M^{n+}, c_1)}$$

Dans l'exemple ci-contre, $c_2 = 0.025 \text{ M}$ et $c_1 = 1.50 \text{ M}$. Si l'on admet $a_2 = 0.025$ et $a_1 = \sim 0.08$, on aurait pour $n = 2$:

$$\Delta E = - \frac{25.7 \text{ mV}}{2} \ln \frac{0.025}{0.08} = + 14.9 \text{ mV}$$



Mesure du pH

Le formalisme mis en place pour une pile de concentration s'applique en particulier au cas du couple H^+ / H_2 . Une pile constituée d'une électrode standard à hydrogène, d'une part, et d'une électrode à hydrogène baignant dans une solution d'activité a_x en ions H^+ affichera une force électromotrice :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln a_x$$

avec: $\Delta E^0 = E^0(H^+/H_2) - E^0(H^+/H_2) = 0$

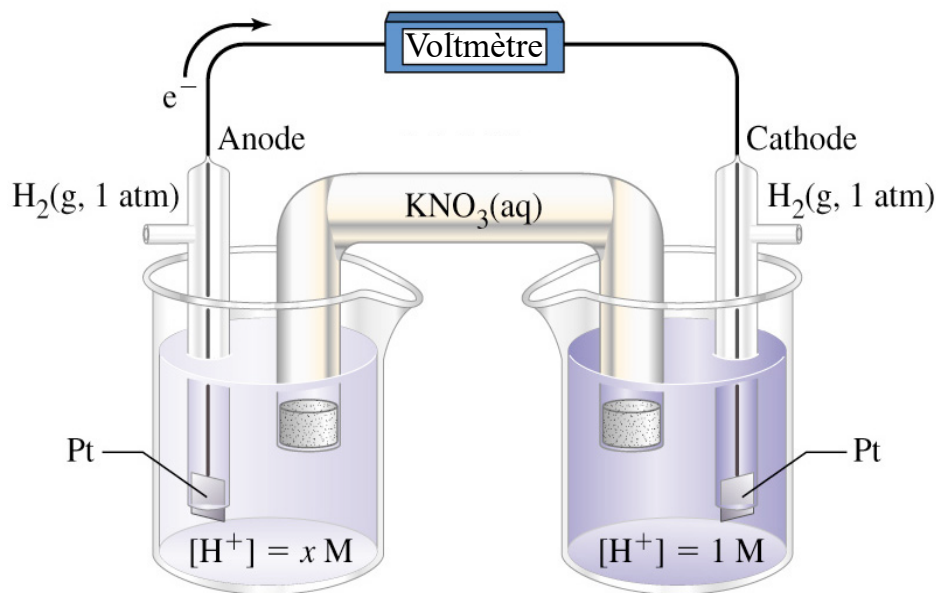
Comme $\ln x = 2.303 \log x$ et $n = 1$:

$$\Delta E = + \frac{2.303 RT}{\mathcal{F}} (-\log a_x)$$

$$\Delta E = + 59.2 \text{ mV} \cdot pH$$

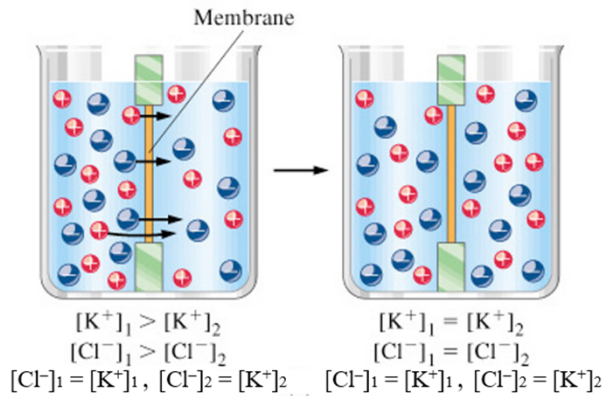
L'électrode standard à hydrogène peut être remplacée par une autre demi-pile de potentiel standard $E^0_{\text{réf.}}$ connu. La f.é.m. mesurée sera alors :

$$\Delta E = E^0_{\text{réf.}} + 59.2 \text{ mV} \cdot pH$$

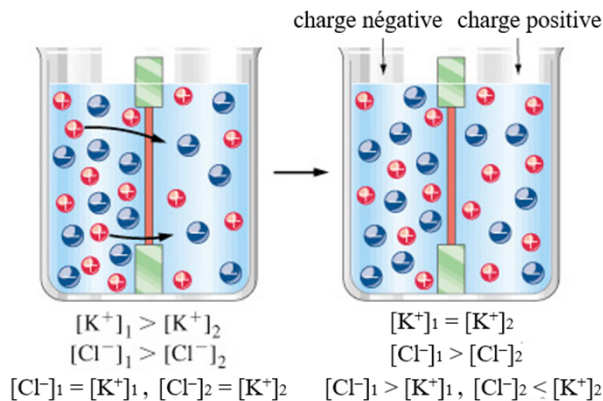


Potentiel de membrane

a) Membrane perméable à K^+ et Cl^-



b) Membrane perméable à K^+ uniquement



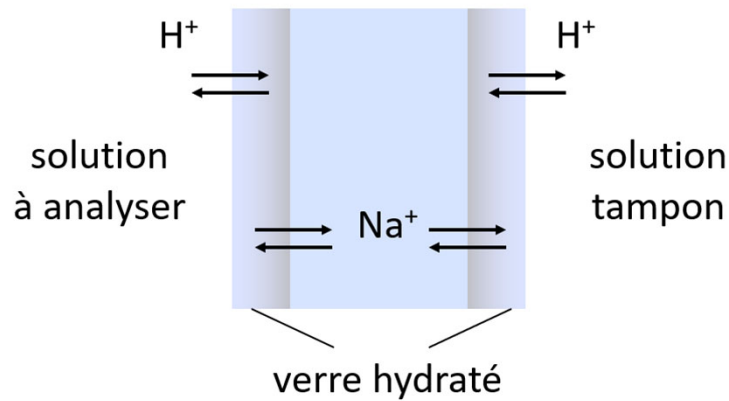
Certaines membranes biologiques, ou artificielles (polymères, verres, céramiques) ont pour propriété de n'être perméables qu'à un seul type d'ions.

Imaginons deux compartiments contenant deux concentrations différentes c_1 et c_2 d'un même sel en solution, séparés par une telle membrane, perméable à un seul des ions. Ce dernier diffusera à travers la membrane jusqu'à établissement d'un équilibre de concentration, tandis que le déséquilibre subsistera pour l'autre ion. Le résultat est l'apparition d'une charge électrique nette de signe opposé dans les deux compartiments.

La différence de potentiel entre les deux compartiments sera alors:

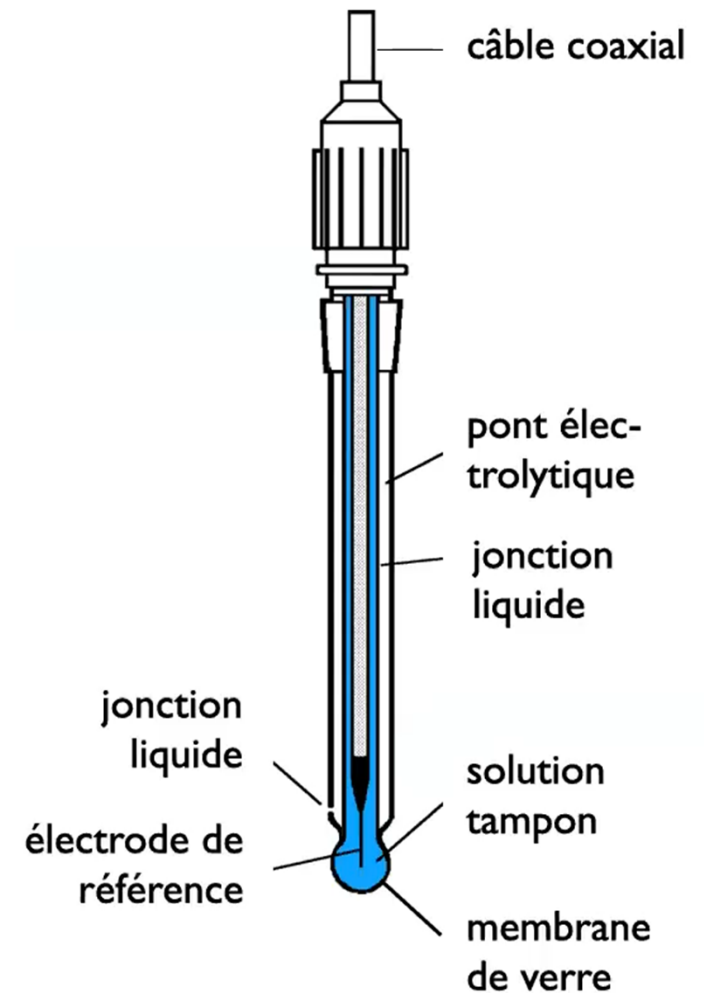
$$\Delta E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_1}{a_2} \approx \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

L'électrode de verre



Une membrane de verre, perméable en surface aux ions H^+ et permettant le transport au centre des ions Na^+ , fera apparaître de part et d'autre une différence de potentiel proportionnelle au pH de la solution à analyser.

Cette électrode de verre peut être combinée à une électrode de référence (voir p. suivante) pour constituer une pile compacte, beaucoup plus pratique à utiliser que deux électrodes à hydrogène pour mesurer le pH d'une solution aqueuse.



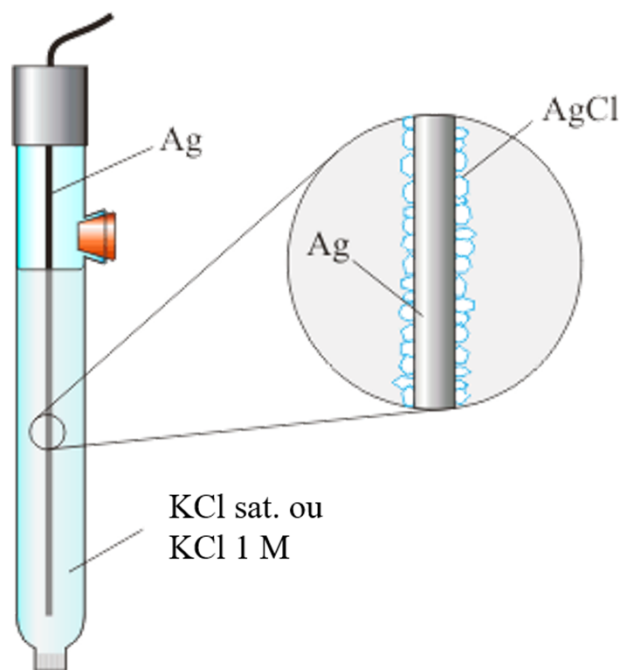
Electrodes de référence

Electrode AgCl/Ag

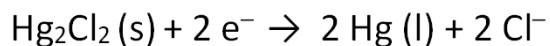


$$E = + 0.288 \text{ V / SHE (KCl 0.1 M)}$$

$$E = + 0.198 \text{ V / SHE (KCl satur  )}$$

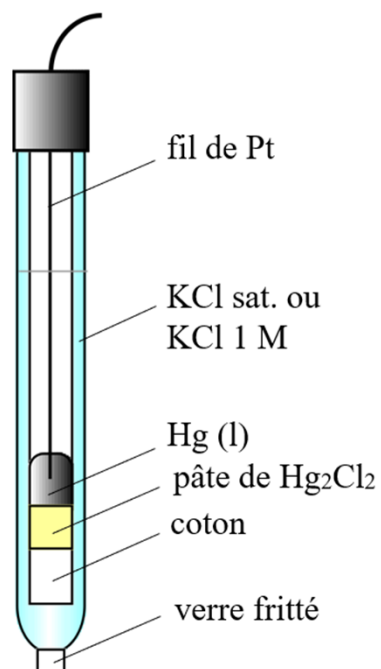


Electrode au calomel (Hg₂Cl₂)



$$E = + 0.334 \text{ V / SHE (KCl 0.1 M)}$$

$$E = + 0.244 \text{ V / SHE (KCl satur  , SCE)}$$

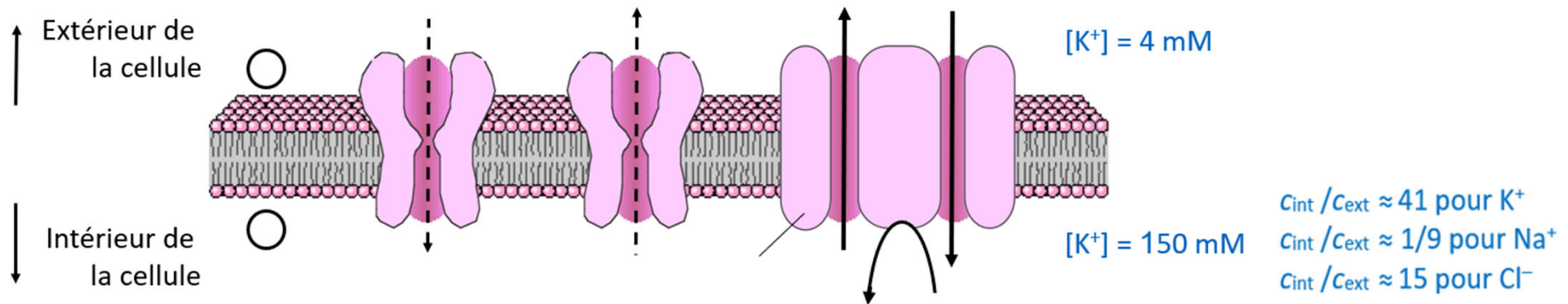


<https://www.chauvin-arnoux.ch>

Potentiel de membrane biologique

Le fonctionnement des cellules nerveuses et musculaires est lié au fait qu'il existe un potentiel trans-membranaire au repos. Ce potentiel est entretenu par une "pompe" à ions (l'enzyme ATPase), alimentée par une source d'énergie chimique qu'est l'ATP. Cette pompe maintient une différence de concentration en cations de part et d'autre de la membrane. A l'état stationnaire, on a un rapport $c_{int} / c_{ext} \approx 41$ pour K^+ , $\sim 1/9$ pour Na^+ et ~ 15 pour Cl^- . Si l'on considère ce dernier ion, on aura globalement :

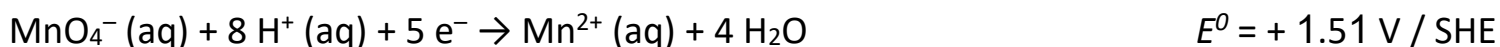
$$\Delta E = \left(E - \frac{RT}{nF} \ln a_{ext} \right) - \left(E - \frac{RT}{nF} \ln a_{int} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{int}}{a_{ext}} \approx 25.7 \text{ mV} \cdot \ln 15 \approx 70 \text{ mV}$$



Sous l'effet d'une impulsion électrique extérieure de l'ordre de 20 mV, des canaux perméables aux ions Na^+ et K^+ s'ouvrent, rétablissant partiellement l'équilibre et faisant chuter le potentiel trans-membranaire. L'impulsion électrique est ainsi propagée d'une cellule à l'autre.

Variation du potentiel avec le pH

Les demi-réactions de nombreux couples rédox mettent en jeu des ions H^+ ou OH^- . La réduction des ions MnO_4^- en Mn^{2+} , par exemple, se produit en milieu acide :



Les demi-réactions de ce type ont un potentiel qui dépend du pH du milieu. Si l'activité des ions autres que H^+ reste égale à 1, on détermine la variation du potentiel de réduction avec le pH en utilisant la relation de Nernst. Dans notre exemple du MnO_4^- :

$$E = E^0 - \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln Q \quad Q = \frac{1}{(a_{H^+})^8} \quad \Rightarrow \quad E = E^0 - \frac{8 \cdot RT \cdot \ln 10}{5\mathcal{F}} \cdot pH$$

$$E = E^0 - \frac{8}{5} \cdot 59.2 \text{ mV} \cdot pH \quad \text{A } pH = 7 : E = + 1.51 \text{ V} - 0.663 \text{ V} = + 0.847 \text{ V / SHE.}$$

Autre exemple : La réduction de l'eau en H_2 fournit des ions OH^- :

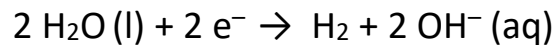


$$\text{A } pH = 7 : E = E^0 + 59.2 \text{ mV} \cdot (14 - pH) = - 0.83 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot 7 = - 0.42 \text{ V / SHE.}$$

$$\text{A } pH = 0 : E = - 0.83 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot 14 = 0.0 \text{ V / SHE} = E^0 (H^+/H_2).$$

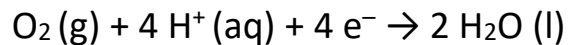
Corrosion du fer

A pH 7, le potentiel de réduction de l'eau vaut $E = -0.42 \text{ V} / \text{SHE}$. Comme le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe est approximativement équivalent ($E^0 = -0.44 \text{ V}$), l'eau pure ne peut pas en pratique oxyder le fer.



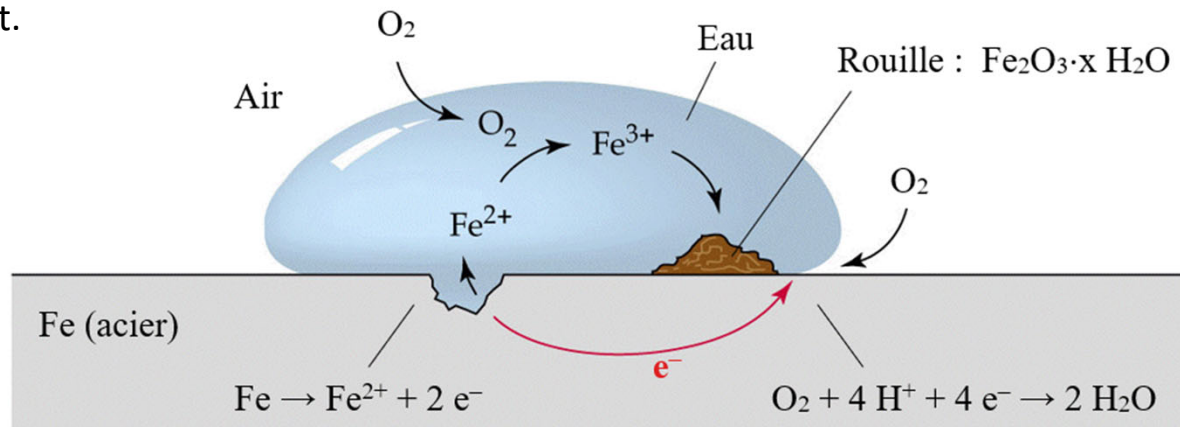
$$E^0 = -0.83 \text{ V} / \text{SHE}$$

La corrosion du fer est en réalité due à l'oxygène O_2 , dont le potentiel d'oxydation à pH 7, $E = +0.81 \text{ V} / \text{SHE}$, est beaucoup plus élevé.

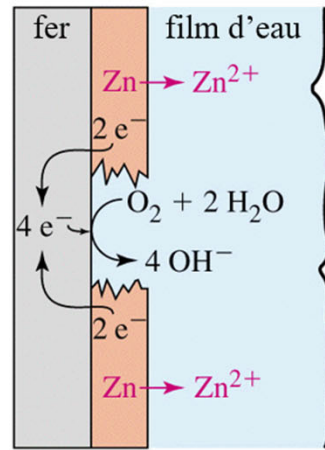
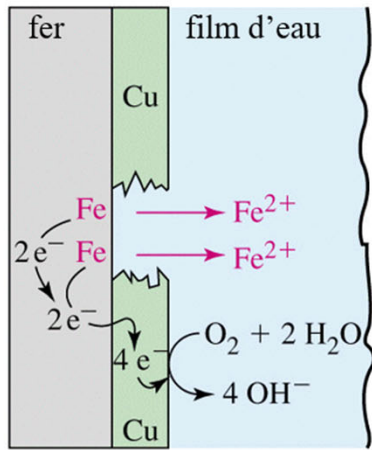


$$E^0 = +1.23 \text{ V} / \text{SHE}$$

L'eau joue toutefois un rôle essentiel dans le mécanisme de corrosion: Au bord d'une goutte déposée sur la surface du métal, la concentration en oxygène dissout est plus grande qu'au centre. Il se crée donc une pile de concentration aboutissant à l'oxydation du Fe dans la zone pauvre en oxygène et la réduction de O_2 dans la zone riche en oxygène dissout.



Protection contre la corrosion



Fe zingué (“galvanisé”)

$$E^0 (Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$$

$$E^0 (Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}$$

$$E^0 (Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}$$

Une couche recouvrant le fer et empêchant le contact avec l'oxygène dissout dans l'eau (une peinture, par exemple) le protégera de la corrosion. Toutefois, n'importe quelle fissure dans la couche protectrice aboutira rapidement à une oxydation du Fe.

Le contact avec un métal plus oxydant que le couple Fe^{2+}/Fe (le cuivre, par exemple) accélérera le processus de corrosion, car une pile galvanique sera créée.

Le contact avec un métal plus réducteur (Zn, par exemple) créera également une pile galvanique. Cette fois, le fer sera protégé, au détriment du zinc qui s'oxydera.

L'oxyde de zinc, comme celui d'aluminium, de nickel, de chrome ou de titane, est insoluble dans l'eau. Un film d'oxyde compact se forme à la surface de ces métaux qui les protège efficacement d'une corrosion. On parle dans ce cas d'oxyde “passivant”.