

S.V - RELATION DE NERNST

1. Potentiel rédox pour les couples rédox simples

• De même que les réactions associées aux couples acido-basiques, ou aux dissociations des complexes, les réactions rédox peuvent être décrites par des “demi-réactions” de transfert d’électrons.

Ces demi-réactions rédox décrivent des réactions réelles en cas d’électrolyse, mais sont symboliques dans les autres cas.

Les raisonnements sont toutefois un peu différents car les équilibres associés aux demi-réactions sont décrits par des potentiels rédox, et non des constantes d’équilibre du type habituel.

• Pour une solution d’un mélange acide-base A/B conjugués (à des concentrations raisonnables), on obtient : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right)$.

De façon analogue, pour une solution d’un mélange oxydant-réducteur ox/red conjugués, correspondant à une demi-réaction : $\nu \text{ ox} + \nu_e e^- \rightleftharpoons \nu' \text{ red}$, on constate une variation du “potentiel rédox” E (mesuré par l’intermédiaire d’électrodes plongées dans la solution) : $E = E^0 + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{[\text{ox}]^\nu}{[\text{red}]^{\nu'}} \right)$ (relation

de Nernst) où E^0 est le potentiel rédox “de référence” (ou “standard”) du couple rédox.

Ainsi, pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (de demi-réaction : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$), le potentiel rédox est : $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$ avec $F \approx 96500 \text{ C}$ (faraday) et $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

♦ remarque : ceci correspond à la loi d’action des masses, si on attribue aux e^- une activité chimique proportionnelle au facteur de Boltzmann : $e^{-\frac{FE}{RT}}$.

- Ce “potentiel”, de nature électrochimique, est une conséquence des électro-négativités ; il décrit la tendance d'un couple rédox à capter des électrons d'une électrode plongée dans la solution. Pour les couples dont l'une des deux espèces est un solide métallique, on l'utilise comme électrode ; sinon on utilise généralement une électrode en métal inattaquable (en platine).

L'électrode est conductrice car elle comporte des électrons de liaison (covalente) délocalisés. Plus le couple est “oxydant”, plus il a tendance à “emprunter” certains de ces électrons (moins liés car ils sont “partagés” sur l'ensemble du réseau cristallin) ; ceci fait apparaître une différence de potentiel électrique de l'électrode par rapport à la solution. Ces transferts d'électrons sont quantitativement négligeables : pour élever d'un volt le potentiel de l'électrode, il suffit d'en transférer $\approx 10^{-17}$ mol.

- Puisqu'il faut deux électrodes pour faire une mesure électrique, on convient de mesurer par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) plongée dans la même solution, ou dans une autre reliée par pont électrolytique. Cette ENH n'est pas au même potentiel que la solution, puisqu'il s'y produit un effet analogue, mais elle est toujours décalée de la même façon.

On identifie le “potentiel rédox” E à cette la d.d.p. mesurée pour l'électrode considérée. À une constante près arbitraire (raison pour laquelle on parle de “potentiel”), c'est la d.d.p. entre l'électrode et la solution. On convient ainsi que le “potentiel rédox” nul correspond à l'ENH : $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) \stackrel{\text{def}}{=} 0,00 \text{ V}$.

♦ remarque : en pratique, on utilise généralement des électrodes de référence différentes (souvent au calomel) car la cinétique de la demi-réaction H^+/H_2 est assez lente et le gaz H_2 est peu pratique à manipuler ; il faut alors décaler les valeurs.

- Cette relation de Nernst est généralement écrite : $E = E^0 + \frac{\beta}{\nu_e} \log \left(\frac{[\text{ox}]^{\nu}}{[\text{red}]^{\nu'}} \right)$

en utilisant la valeur calculée pour $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$: $\beta = \ln(10) \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ V}$.

♦ remarque : pour les couples faisant intervenir des solides ou le solvant, on utilise une activité chimique égale à 1 (dégénérescence).

• Par exemple :

$$\diamond \text{ pour } I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 I^- \text{ on obtient } E = E^0 + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) ;$$

$$\diamond \text{ pour } Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \text{ on obtient } E = E^0 + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]^2} \right) ;$$

$$\diamond E^0(I_2/I^-) = 0,53 \text{ V} ; E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V}.$$

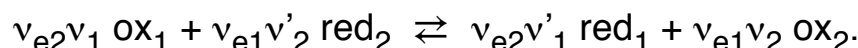
2. Réactions rédox pour les couples rédox simples

• Pour une réaction rédox combinaison de deux demi-réactions :

$$v_1 \text{ ox}_1 + v_{e1} e^- \rightleftharpoons v'_1 \text{ red}_1 \quad (1) ; \quad E_1 = E^0_1 + \frac{\beta}{v_{e1}} \log \left(\frac{[\text{ox}_1]^{v_1}}{[\text{red}_1]^{v'_1}} \right) ;$$

$$v_2 \text{ ox}_2 + v_{e2} e^- \rightleftharpoons v'_2 \text{ red}_2 \quad (2) ; \quad E_2 = E^0_2 + \frac{\beta}{v_{e2}} \log \left(\frac{[\text{ox}_2]^{v_2}}{[\text{red}_2]^{v'_2}} \right) ;$$

donc par combinaison $\{v_{e2} \cdot (1) - v_{e1} \cdot (2)\}$:

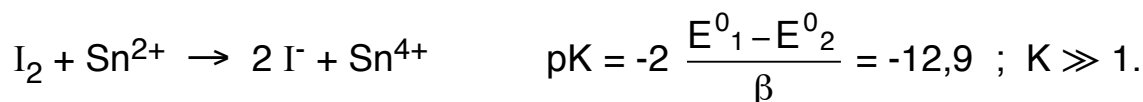
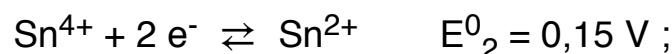


La solution à l'équilibre doit avoir un potentiel électrochimique unique ; on peut ainsi en déduire la constante d'équilibre de la réaction bilan :

$$E^0_1 + \frac{\beta}{v_{e1}} \log \left(\frac{[\text{ox}_1]^{v_1}}{[\text{red}_1]^{v'_1}} \right) = E^0_2 + \frac{\beta}{v_{e2}} \log \left(\frac{[\text{ox}_2]^{v_2}}{[\text{red}_2]^{v'_2}} \right)$$

$$\log(K) = \log \left(\frac{[\text{red}_1]^{v_{e2}v'_1} [\text{ox}_2]^{v_{e1}v_2}}{[\text{ox}_1]^{v_{e2}v_1} [\text{red}_2]^{v_{e1}v'_2}} \right) = v_{e1}v_{e2} \frac{E^0_1 - E^0_2}{\beta}.$$

• Ainsi par exemple, si dans 100 mL d'une solution avec $C_1(I_2) = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2(I^-) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 0,02 mol d'iodure d'étain (SnI_2 ; solide : la variation de volume est négligeable), alors la réaction rédox qui se produit est quasi-totale :



♦ remarque : ici le produit $v_{e1}v_{e2}$ est simplifié par 2.

• On en déduit les concentrations des différentes espèces et le potentiel rédox à l'équilibre :

$$[I_2] \approx 0 \text{ en première approximation ; } [I^-] = 0,9 \text{ mol.L}^{-1} = C'_1 ;$$

$$[Sn^{2+}] \approx 0 \text{ en première approximation ; } [Sn^{4+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1} = C'_2.$$

Si on veut calculer plus précisément les quantités de réactifs restant, on peut remarquer que la deuxième réaction prépondérante est alors l'équilibre associé à la réaction en sens inverse :

$$2 I^- + Sn^{4+} \rightleftharpoons I_2 + Sn^{2+} \quad pK' = 2 \frac{E^0_1 - E^0_2}{\beta} = 12,9 ; K' \ll 1.$$

$$[I_2] = [Sn^{2+}] = x \quad (\text{équation de transfert électronique}) ;$$

$$[I^-] = C'_1 - 2x ; [Sn^{4+}] = C'_2 - x ; K' = \frac{x^2}{(C'_1 - 2x)^2(C'_2 - x)} \approx \frac{x^2}{C_1'^2 C'_2} ;$$

$$x \approx \sqrt{K' C_1'^2 C'_2} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (première approximation justifiée) ;}$$

$$E \approx E^0_1 + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{x}{C_1'^2} \right) \approx E^0_2 + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{C'_2}{x} \right) = 0,33 \text{ V.}$$

3. Généralisation de la relation de Nernst

• Ceci se généralise aux demi-réactions comportant des réactifs et produits complémentaires : $\sum v_i A_i + v_e e^- \rightleftharpoons \sum v'_j A'_j$ et donnant un potentiel de la

$$\text{forme : } E = E^0 + \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{\prod [A_i]^{v_i}}{\prod [A'_j]^{v'_j}} \right) = E^0 + \frac{\beta}{v_e} \log \left(\frac{\prod [A_i]^{v_i}}{\prod [A'_j]^{v'_j}} \right).$$

Par exemple pour MnO_4^-/Mn^{2+} : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$ (en

notant H^+ pour simplifier) on obtient : $E = E^0 + \frac{\beta}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right)$ avec

$$E^0 = 1,51 \text{ V.}$$

♦ remarque : le potentiel rédox du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ dépend du pH (pour d'autres couples, il peut de même y avoir une dépendance par rapport à la formation de complexe ou de précipité... elle même pouvant dépendre du pH).

☞ remarque : attention... les équilibres rédox peuvent correspondre à une cinétique lente (on sait rarement à l'avance si l'équilibre considéré est atteint rapidement ou non) ; en particulier, on peut souvent ne pas tenir compte des couples rédox de l'eau (solvant) dont la cinétique n'est pas très rapide.

📖 *exercices n° I, II, III et IV.*