

RELATION DE NERNST - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Solution de dichlore

- On considère les couples rédox :

$$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- ; E = E^0_1 + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \right) ;$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} ; E = E^0_2 + \beta \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) ;$$

$$\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+} ; pK = -2 \frac{E^0_1 - E^0_2}{\beta} = -21,4 ; K \gg 1.$$

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

$$[\text{Cl}_2] \approx 0 \text{ en première approximation} ; [\text{Cl}^-] = 2,2 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,8 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Fe}^{3+}]^2}{K [\text{Fe}^{2+}]^2} = 1,2 \cdot 10^{-22} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (approximation justifiée).}$$

◊ remarque : la concentration des ions Cl^- est en fait trop grande pour que la représentation des activités chimiques par les concentrations molaires soit une bonne approximation, mais les résultats sont du bon ordre de grandeur.

II. Différence entre “potentiel rédox” et “potentiel rédox de référence”

1. • L'oxydant le plus fort, le seul introduit, est l'ion Fe^{3+} (l'énoncé ne parle pas du rôle oxydant de Fe^{2+} , trop faible, ou des couples associés à l'eau, trop lents). Le réducteur le plus fort introduit est l'ion Fe^{2+} puisqu'il correspond au potentiel rédox le plus faible des deux cités. La première réaction prépondérante est donc : $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$; cette réaction sans effet est limitée par un équilibre de constante $K = 1$, donc (en première approximation) il n'y a pas d'autre réaction prépondérante.

• Ce bilan prédit à l'état final : $[\text{Fe}^{3+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ag}^+] \approx 0$ (en première approximation).

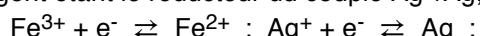
• Toutefois, l'équilibre impose que les potentiels rédox respectent les relations de Nernst correspondantes : $E = E^0_1 + \beta \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 0,77 \text{ V}$ mais aussi : $E = E^0_2 + \beta \log([\text{Ag}^+]) = 0,77 \text{ V}$. On en tire inversément en seconde approximation : $[\text{Ag}^+] = 10^{\frac{E-E^0_2}{\beta}} = 0,065 \text{ mol.L}^{-1}$.

2. • Ce bilan est visiblement contradictoire : il faudrait que plus de la moitié des ions Fe^{3+} aient réagi.

• La contradiction vient du fait que la différence des potentiels redox est trop faible (de l'ordre de β) pour conclure directement sans tenir compte des concentrations (non comparables) ; l'absence initiale de Ag^+ tend à renforcer par opposition le rôle du réducteur conjugué Ag dont la réaction n'est pas minoritaire.

• Dans ce type de situations, il faudrait a priori tenir compte à la fois de deux réactions prépondérantes simultanées ; dans ce cas particulier toutefois, la réaction du réducteur Fe^{2+} a un bilan nul et peut être ignorée : on peut raisonner comme si le seul réducteur était Ag .

- L'argent étant le réducteur du couple Ag^+/Ag , la réaction envisageable est avec l'oxydant Fe^{3+} :



$$\text{Fe}^{3+} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ ; pK' = - \frac{E^0_1 - E^0_2}{\beta} = 1,2 ; K' = 0,065 \ll 1 \text{ (réaction très limitée).}$$

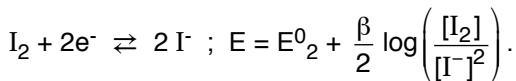
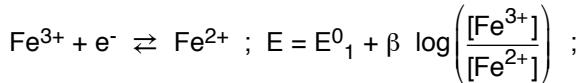
- En notant x l'avancement volumique et $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, l'équilibre s'écrit : $K' = \frac{x(C+x)}{C-x}$.

• En seconde approximation, puisque la réaction est faible, on avait présumé que $x \ll C$ et déduit rapidement l'ordre de grandeur $x \approx K' = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ceci n'est toutefois pas négligeable en comparaison de C , donc il faut préciser le calcul.

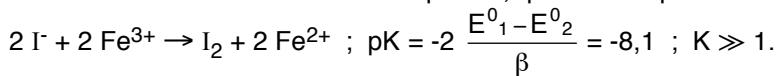
• En troisième approximation : $[Ag^+] = x = \frac{-(C + K') + \sqrt{(C + K')^2 + 4CK'}}{2} \approx 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = C + x \approx 13,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = C - x \approx 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

III. Déplacement d'équilibre redox par complexation

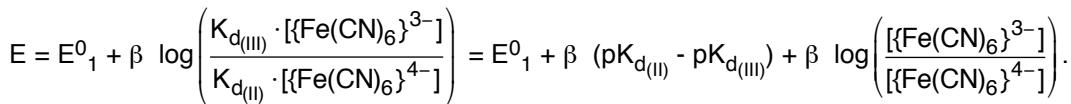
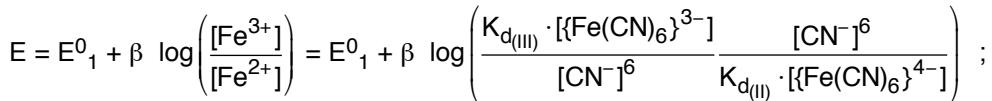
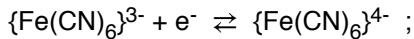
1. • Les demi-réactions concernées sont :



• On en déduit le bilan et la constante d'équilibre, qui montre que la réaction est totale :



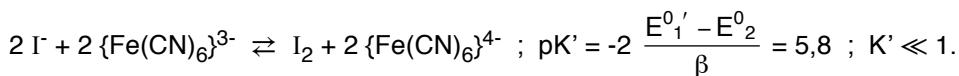
2. • En présence d'ions cyanure, les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sont complexés (les pK_d montrent que les deux complexes sont très stables, donc on néglige leur dissociation) et le couple redox devient :



• Les raisonnements sont donc analogues, mais avec un potentiel de référence décalé :

$$E^0_1' = E^0_1 + \beta (pK_{d(II)} - pK_{d(III)}) = 0,36 \text{ V.}$$

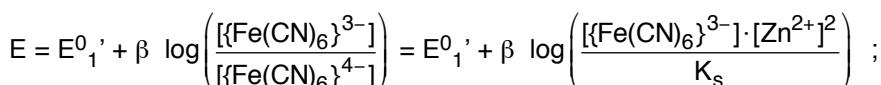
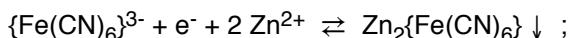
• On en déduit le bilan et la constante d'équilibre, qui montre que la réaction est très limitée :



◊ remarque : les ions cyanure complexent plus Fe^{3+} que Fe^{2+} , donc ils défavorisent plus l'action de l'oxydant du couple, donc ils défavorisent globalement l'oxydation.

3. • Le pK_s montre que le précipité est peu soluble ; puisque les ions Zn^{2+} ne font aucune autre réaction (sinon l'énoncé donnerait des informations correspondantes), l'effet de ce précipité est de maintenir une valeur faible de la concentration du second complexe : $2Zn^{2+} + \{Fe(CN)_6\}^{4-} \rightarrow Zn_2\{Fe(CN)_6\} \downarrow$.

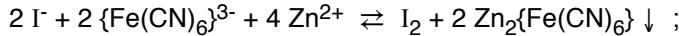
• Au moins en première approximation (quitte à préciser ensuite) on peut donc considérer que le couple redox devient :



• Les raisonnements sont donc analogues (bien qu'avec des coefficients stœchiométriques différents), mais avec un potentiel de référence décalé :

$$E^0_1'' = E^0_1' + \beta (pK_{d(II)} - pK_{d(III)} + pK_s) = 1,28 \text{ V.}$$

- On en déduit le bilan et la constante d'équilibre, qui montre que la réaction est totale :



$$pK'' = -2 \frac{E_1^0 - E_2^0}{\beta} = -25,4 ; K'' \gg 1.$$

◊ remarque : le précipité défavorise uniquement Fe^{2+} (en fait $\{Fe(CN)_6\}^{4-}$), donc le réducteur du couple, donc il favorise globalement l'oxydation (en comparaison du cas avec les complexes seuls).

• En notant : $C_1(\{Fe(CN)_6\}^{3-}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $C_2(I^-) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $C(Zn^{2+}) = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; on constate que le réactif en défaut est Zn^{2+} , donc à la fin de la réaction : $[Zn^{2+}] \approx 0$ (en première approximation) ; $[\{Fe(CN)_6\}^{3-}] = C_1 - \frac{C}{2} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$; $[I^-] = C_2 - \frac{C}{2} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$; $[I_2] = \frac{C}{4} = 0,0375 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\bullet \text{En seconde approximation : } [Zn^{2+}] = \sqrt[4]{\frac{[I_2]}{K'' \cdot [I^-]^2 \cdot [\{Fe(CN)_6\}^{3-}]^2}} \approx 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

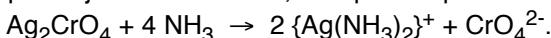
IV. Pile de concentration

1. • Du côté gauche, la première réaction prépondérante est précipitation ; elle réduit la concentration de Ag^+ , déjà initialement plus faible : $2 Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$.

• La relation $E = E^0 + \beta \log([Ag^+])$ montre que la borne positive est à droite : $E = E_2 - E_1 = 0,210 \text{ V}$ et $[Ag^+]_1 = [Ag^+]_2 10^{-E/\beta} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Les proportions stœchiométriques imposent : $[CrO_4^{2-}] = C - \frac{1}{2}C_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit le produit de solubilité : $K_s = [Ag^+]_1^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. • Lorsqu'on ajoute l'ammoniac, il se produit première réaction prépondérante :



• Puisque tout le précipité à disparu, on peut raisonner en ajoutant NH_3 dans la solution initiale de Ag^+ en considérant que CrO_4^{2-} est dans ces conditions spectateur (l'équilibre chimique ne dépend pas de l'ordre dans lequel on introduit les réactifs).

• La borne positive est ici encore à droite : $E' = E_2 - E_1 = 0,252 \text{ V}$ et $[Ag^+]_1 = [Ag^+]_2 10^{-E'/\beta} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

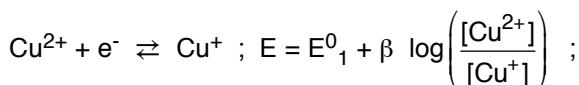
• Avec $[NH_3] \approx C' - 2C_1$ et $[\{Ag(NH_3)_2\}^+] \approx C_1$ (la complexation est quasi-totale) on obtient :

$$K_{2d} = \frac{[Ag^+]_1 \cdot (C' - 2C_1)^2}{C_1} = 6,4 \cdot 10^{-8} ; pK_{2d} = 7,2.$$

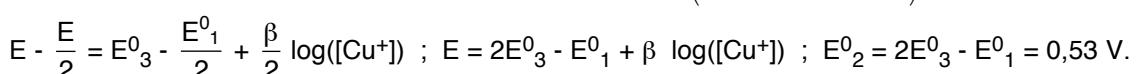
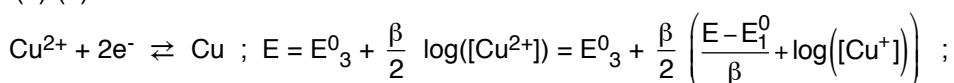
B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

V. Ions cuivre (I)

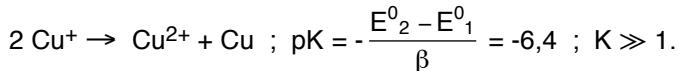
1. • Les demi-réactions concernées sont :



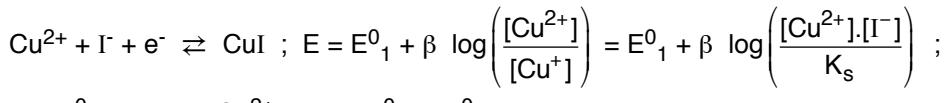
• On ne connaît pas le potentiel standard du second couple mais on peut le considérer comme la combinaison (3)-(1) avec :



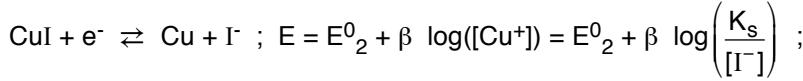
- On en déduit le bilan et la constante d'équilibre, qui montre que la réaction est totale :



2. • Pour cela, on peut raisonner avec les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ et CuI/Cu :

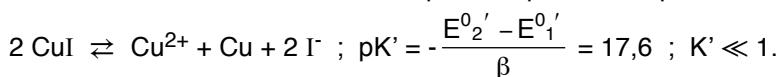


$$E = E_1^0' + \beta \log([\text{Cu}^{2+}].[\text{I}^-]) ; \quad E_1^0' = E_1^0 + \beta pK_s = 0,86 \text{ V.}$$

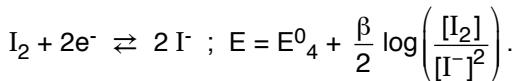
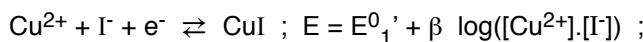


$$E = E_2^0' - \beta \log([\text{I}^-]) ; \quad E_2^0' = E_2^0 - \beta pK_s = -0,18 \text{ V.}$$

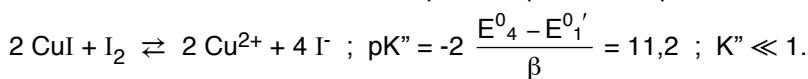
- On en déduit le bilan et la constante d'équilibre, qui montre que la réaction est quasi-nulle :



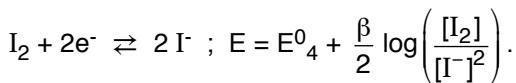
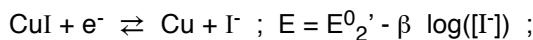
3. • Les demi-réactions concernées sont :



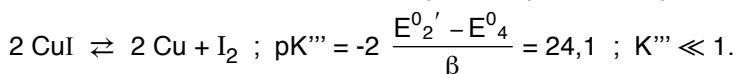
- On en déduit le bilan et la constante d'équilibre, qui montre que la réaction est quasi-nulle :



4. • Les demi-réactions concernées sont :



- On en déduit le bilan et la constante d'équilibre, qui montre que la réaction est quasi-nulle :



VI. Différence entre "potentiel rédox" et "potentiel électrique"

1. • En circuit ouvert aucun courant ne circule, y compris dans le pont électrolytique. Les solutions des deux demi-piles sont au même potentiel électrique V_s inconnu, mais uniforme. La valeur de ce dernier est arbitraire dans la mesure où elle dépend du point choisi comme "masse" du montage électrique.

• On peut convenir de noter V_0 le potentiel de l'ENH (même si il n'y en a pas dans le montage) ; ceci donnerait $V_0 = 0$ si on prenait l'ENH comme masse du circuit.

- Les électrodes sont alors aux potentiels électriques V_+ et V_- tels que :

$$V_+ - V_0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{\beta}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]) = 0,31 \text{ V} ;$$

$$V_- - V_0 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{\beta}{2} \log([\text{Zn}^{2+}]) = -0,79 \text{ V.}$$

- La f.e.m. de la pile est : $E = V_+ - V_- = (V_+ - V_s) + (V_- - V_s) = 1,10 \text{ V.}$

2. • À part pour les couples rédox dont la cinétique est lente, on peut considérer que les équilibres électrochimiques sont en pratique peu perturbés par le passage d'un courant.

- Un courant même très faible de $\approx 1 \text{ pA}$ correspond à la circulation de $\approx 6.10^6 \text{ e}^-/\text{s}$, nombre extrêmement supérieur à la quantité d'électrons déplacés pour polariser les électrodes.

• On peut alors se demander si un débit important d'électrons ne perturbe pas facilement le petit nombre assurant la polarisation de l'électrode ; mais il faut raisonner avec les énergies. Les électrons de conduction circulent facilement en grand nombre car il y a beaucoup d'électrons au niveau d'énergie de conduction ; cela ne demande pratiquement aucune énergie pour chacun d'entre eux (ils restent au même niveau). Au contraire les électrons de polarisation sont déplacés car leur énergie (potentielle) est ainsi plus faible ; dès que l'un est modifié (en plus ou en moins selon l'électrode considérée) cela est spontanément et "immédiatement" compensé par les réactions redox puisque cela libère de l'énergie (c'est le mécanisme générateur). Sauf si la cinétique des réactions est lente, l'équilibre électrochimique est aisément maintenu.

◊ remarque : il faut tout de même veiller à ce que les déplacements des ions ne modifient pas notablement les concentrations au voisinage des électrodes, puisque leur polarisation en dépend ; on ajoute au besoin un dispositif d'agitation.

• Les potentiels V'_+ et V'_- ne sont pas les mêmes que précédemment, mais les écarts avec la solution au contact (de leurs côtés respectifs) sont inchangés : $V'_+ - V_{s+} = V_+ - V_s$; $V'_- - V_{s-} = V_- - V_s$.

• En circuit fermé, en décharge sur un dispositif extérieur non précisé, la pile débite un courant I , y compris dans la solution et dans le pont électrolytique. En notant r la résistance interne de la pile (solutions et pont), la différence de potentiel aux limites de la solution (juste au contact des électrodes) correspond à la loi d'Ohm. À l'intérieur de la pile, le courant circule du - vers le +, donc : $V_{s-} - V_{s+} = rI$.

- La tension aux bornes de la pile peut s'écrire :

$$U = V'_+ - V'_- = (V'_+ - V_{s+}) - rI + (V'_- - V_{s-}) = (V_+ - V_s) - rI + (V_- - V_s) = E - rI.$$

3. • À l'intérieur de la pile, le courant circule de la borne au potentiel $V'_- < V'_+$ vers la borne au potentiel $V'_+ > V'_-$. Pour les ions de la solution, ceci peut sembler correspondre à un sens anormal : les cations se déplaçant vers le (+) et les anions vers le (-).

• Mais cette apparence trompeuse est due aux sauts de potentiel aux jonctions électrodes/solution ; le courant des ions circule du potentiel limite $V_{s-} > V_{s+}$ vers le potentiel limite $V_{s+} < V_{s-}$. Ceci correspond pour les ions à un sens conforme aux lois électriques.

◊ remarque : dans le cas particulier de la pile étudiée ici, le courant déplace les ions Cu^{2+} vers l'électrode où ils sont consommés et éloigne les ions Zn^{2+} de l'électrode où ils sont formés ; cela facilite le maintien des concentrations.

• La seule question qu'on pourrait éventuellement se poser concerne des électrons : certains franchissent les sauts de potentiel en passant par exemple de l'électrode (+) à des cations Cu^{2+} dans la solution (ce qui forme un atome Cu qui se dépose sur l'électrode). Cela est rendu possible par les réactions redox, compte tenu des électronégativités résultant des niveaux d'énergie électroniques dans les différentes espèces chimiques : à l'énergie potentielle d'interaction électrique dans le circuit, il faut ajouter l'énergie potentielle d'interaction interne aux atomes (d'où l'expression "potentiel électrochimique") ; les électrons vont là où leur énergie potentielle totale est plus faible.