



§ 8 (suite) Equation de Nernst

191

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 :

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

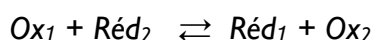
Or, il a été établi dans ce chapitre que l'enthalpie libre standard de réaction est reliée d'autre part à la f.é.m. standard d'une pile par :

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

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 :

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

192

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 $-n \mathcal{F}$:

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

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

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



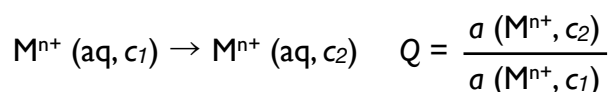
Walther H. Nernst
(1864-1941)
Prix Nobel 1920

193

Pile de concentration

Imaginons une cellule galvanique constituées 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:

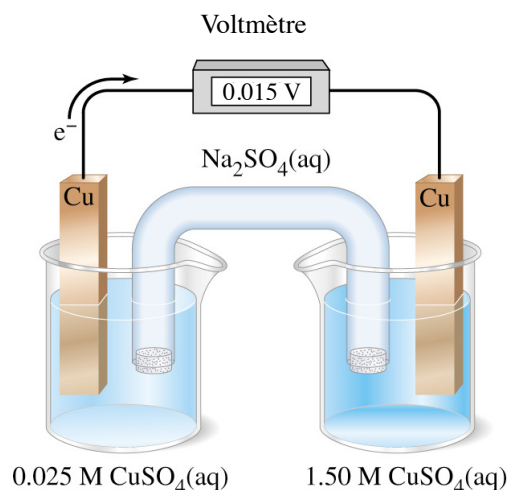


La f.é.m. standard ΔE^0 d'une telle pile, donné par la différence $E^0(M^{n+}/M) - E^0(M^{n+}/M)$ est évidemment nul. La loi de Nernst s'écrit alors :

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

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 $n = 2$:

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



194

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

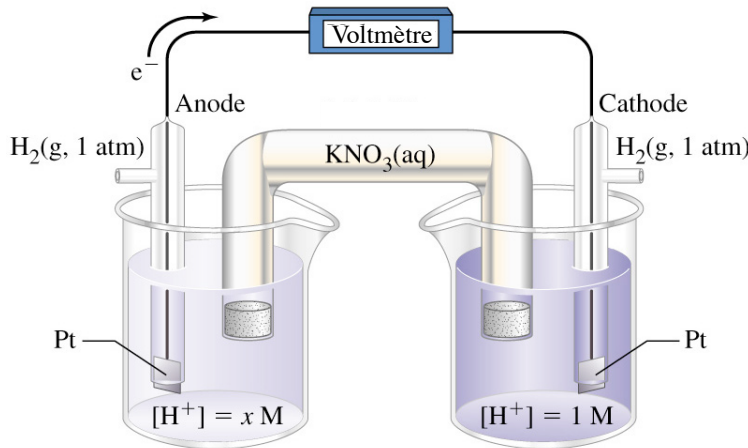
Comme $\ln x = 2.303 \log x$ et $n = 1$:

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

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

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

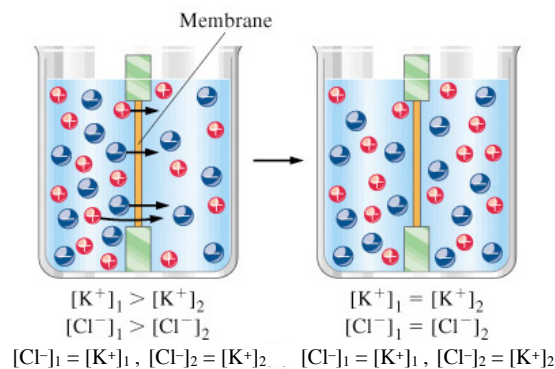
$$\Delta E = E^0_{réf.} + 59.2 \text{ mV} \cdot pH$$



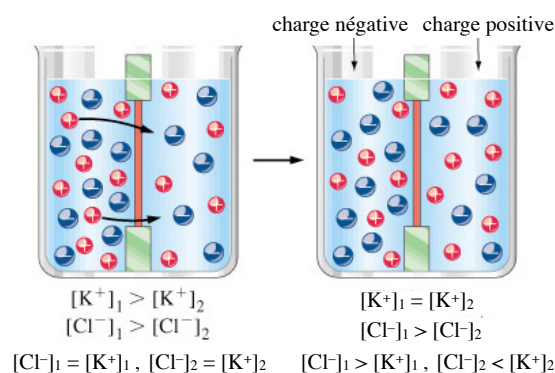
195

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.

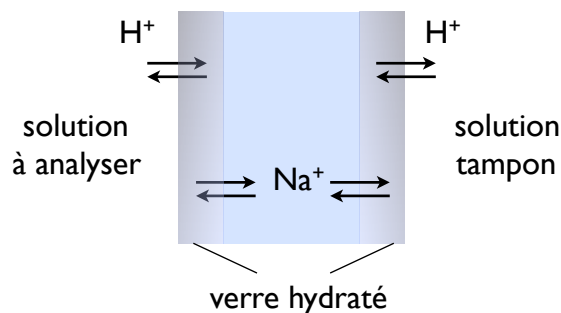
Imaginons deux compartiments contenant deux concentrations différentes c_1 et c_2 d'un même sel en solution, séparés par une telle membrane, perméable à un seul des ions. Ce dernier diffusera à travers la membrane jusqu'à établissement d'un équilibre de concentration, tandis que le déséquilibre subsistera 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:

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

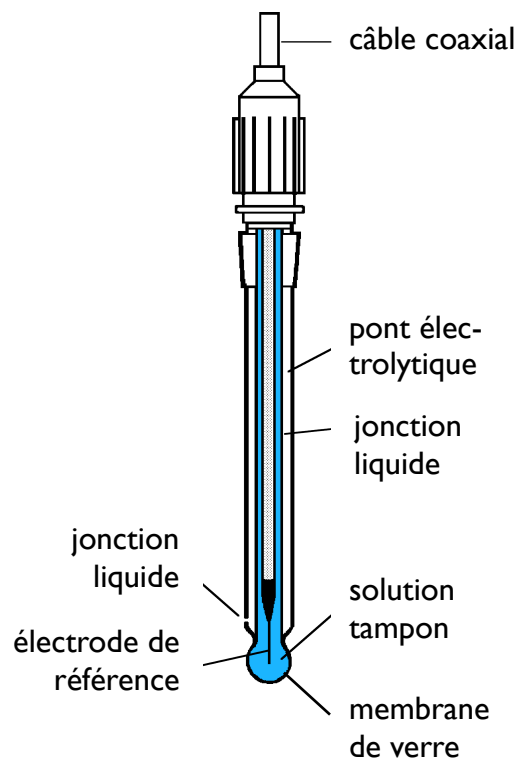
196

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.

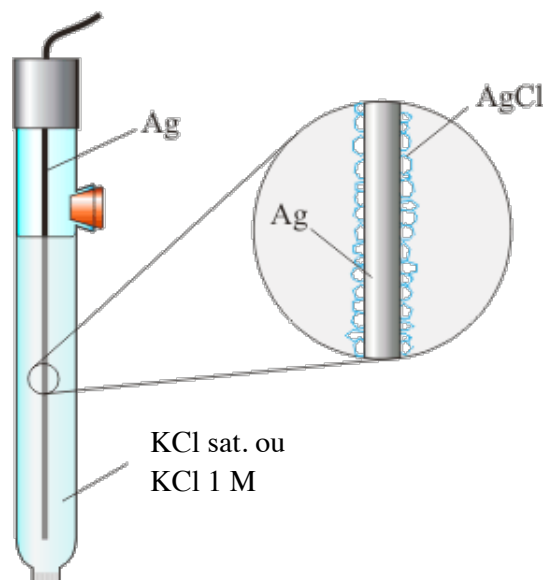
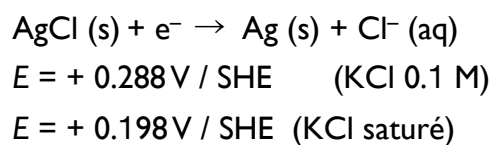
Cette électrode de verre peut être combinée à une électrode de référence (voir p. suivante) pour constituer une pile compacte, beaucoup plus pratique à utiliser que deux électrodes à hydrogène pour mesurer le pH d'une solution aqueuse.



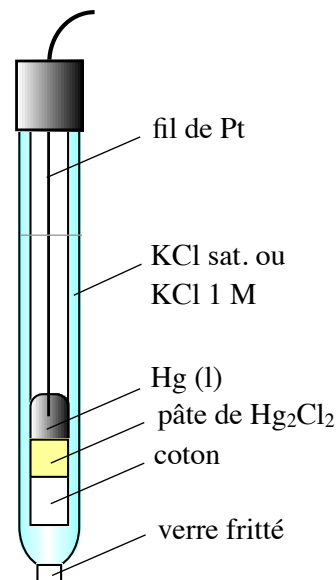
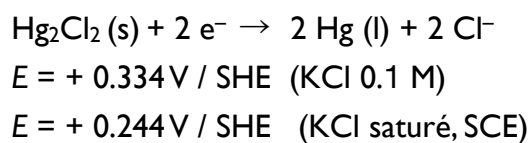
197

Electrodes de référence

Electrode AgCl/Ag



Electrode au calomel (Hg₂Cl₂)

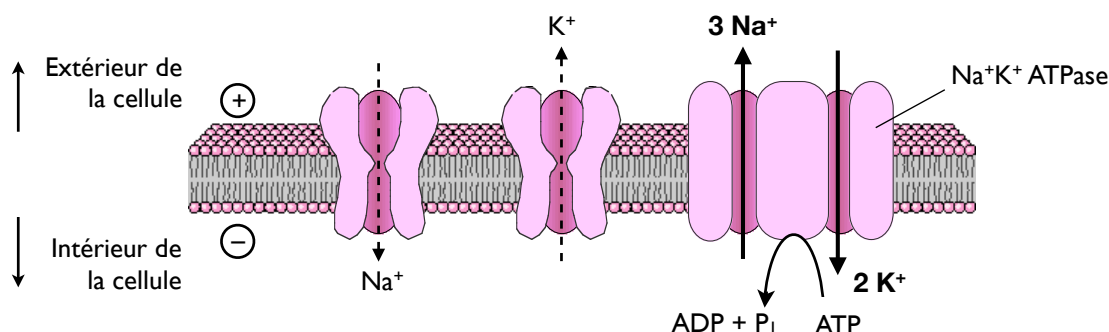


198

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 :

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

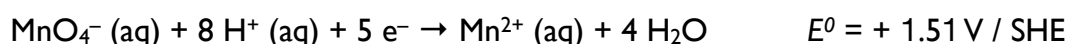


Sous l'effet d'une impulsion électrique extérieure de l'ordre de 20 mV, des canaux perméables aux ions Na^+ et K^+ s'ouvrent, rétablissant partiellement l'équilibre et faisant chuter le potentiel trans-membranaire. L'impulsion électrique est ainsi propagée d'une cellule à l'autre.

199

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 :

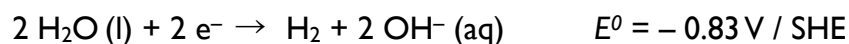


Les demi-réactions de ce type ont un potentiel qui dépend du pH du milieu. Si l'activité des ions autres que H^+ reste égale à 1, on détermine la variation du potentiel de réduction avec le pH en utilisant la relation de Nernst. Dans notre exemple du MnO_4^- :

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

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

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



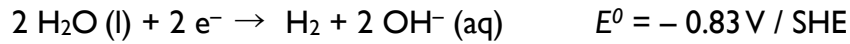
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln Q \quad Q = (a_{OH^-})^2 \quad \Rightarrow \quad E = E^0 + \frac{RT \cdot \ln 10}{F} \cdot pOH$$

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

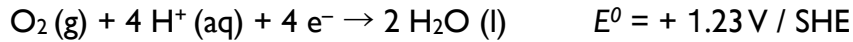
$$\text{A } pH = 0 : E = - 0.83 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot 14 = 0.0 \text{ V / SHE} = E^0 (H^+/H_2).$$

200

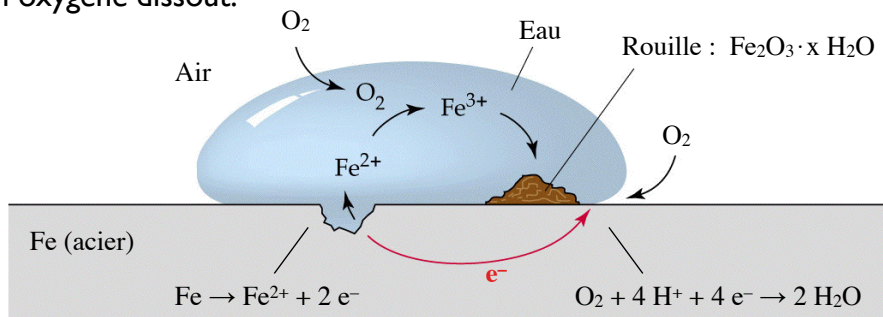
A pH 7, le potentiel de réduction de l'eau vaut $E = -0.42 \text{ V} / \text{SHE}$. Comme le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe est approximativement équivalent ($E^0 = -0.44 \text{ V}$), l'eau pure ne peut pas en pratique oxyder le fer.



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.

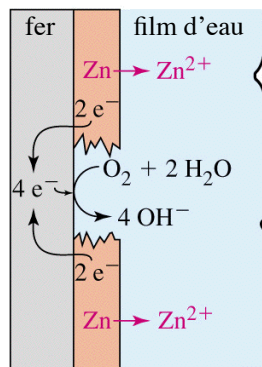
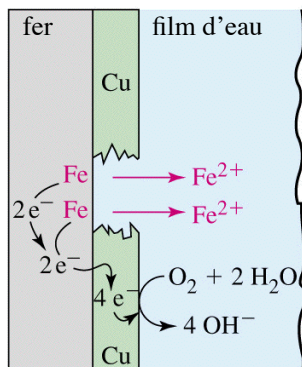


L'eau joue toutefois un rôle essentiel dans le mécanisme de corrosion: Au bord d'une goutte déposée sur la surface du métal, la concentration en oxygène dissout est plus grande qu'au centre. Il se crée donc une pile de concentration aboutissant à l'oxydation du Fe dans la zone pauvre en oxygène et la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



201

Protection contre la corrosion



Fe zingué ("galvanisé")

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

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

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

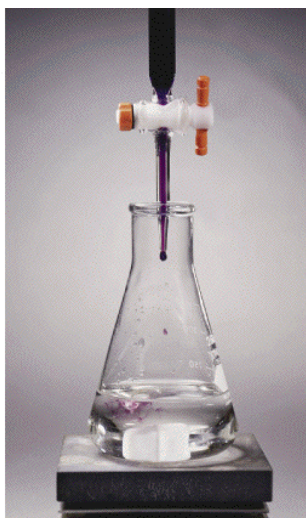
Une couche recouvrant le fer et empêchant le contact avec l'oxygène dissout dans l'eau (une peinture, par exemple) le protégera de la corrosion. Toutefois, n'importe quelle fissure dans la couche protectrice aboutira rapidement à une oxydation du Fe.

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".

202

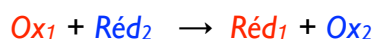


§ 8 (suite) Titrages rédox

203

Dosage par oxydo-réduction

Imaginons que l'on ajoute progressivement à une solution d'un réducteur $Réd_2$ des quantités croissantes d'une solution d'un oxydant Ox_1 , tel que la réaction :



est pratiquement totale de gauche à droite. La concentration de $Réd_2$ va diminuer progressivement, tandis que celle de Ox_2 augmentera. La variation inverse se produira pour le couple $Ox_1/Réd_1$.

Pour des solutions suffisamment diluées ($\gamma \sim 1$), la loi de Nernst, appliquée aux deux couples rédox 1 et 2, donne pour expressions:

$$E_1 = E^0_1 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_1]}{[Ox_1]} \quad \text{et} \quad E_2 = E^0_2 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_2]}{[Ox_2]}$$

Comme les deux couples sont mélangés dans la même solution, il résulte que le potentiel de demi-pile de la solution réactionnelle sera:

$$E = E_1 = E_2 \quad \text{et donc :}$$

$$2E = E_1 + E_2 = E^0_1 + E^0_2 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_1] [Réd_2]}{[Ox_1] [Ox_2]}$$

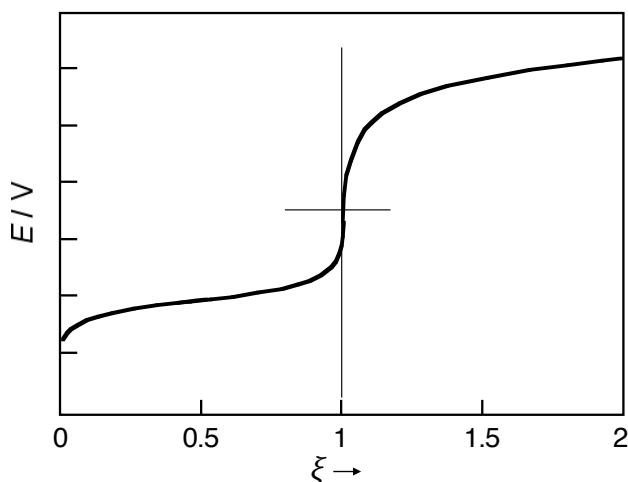
204

Courbe de titrage rédox

Comme dans les dosages acide-base, il est possible de construire une courbe de titrage, qui donne la variation du potentiel E du couple $Ox_2/Réd_2$ en fonction du volume (ou du nombre de moles) d'oxydant introduit.

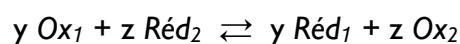
Au point d'équivalence, c'est à dire lorsqu'on aura ajouté une quantité de Ox_1 équivalente à celle de $Réd_2$ initialement présente, les concentrations $[Ox_1]$ et $[Réd_2]$ ne sont pas nulles. Elles ont une valeur très faible, déterminée par l'équilibre avec les produits de la réaction. De par la stoechiométrie, on aura toutefois :

$[Ox_1] = [Réd_2]$ et $[Réd_1] = [Ox_2]$, et par substitution dans l'équation précédente :



$$E = \frac{E^{0_1} + E^{0_2}}{2}$$

Pour une réaction générale :



on obtiendra de façon analogue :

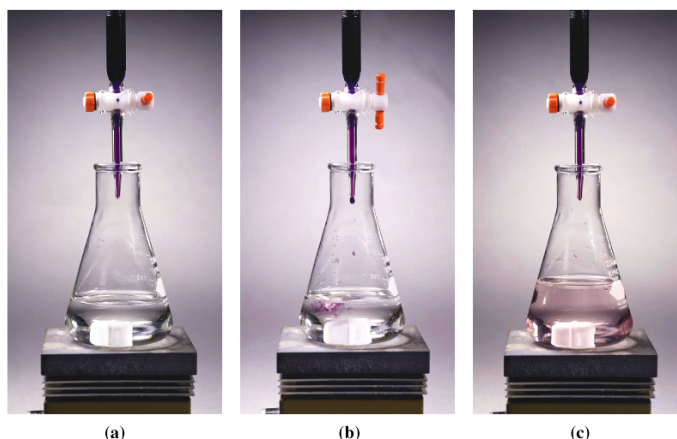
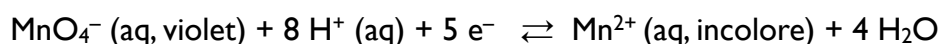
$$E = \frac{y E^{0_1} + z E^{0_2}}{y + z}$$

205

Méthodes de titrage

Le titrage peut être effectué en traçant la courbe de titrage $E = f(\xi)$. Pour ce faire, on mesure le potentiel d'une électrode inerte de Pt en équilibre avec la solution, par rapport à celui d'une électrode de référence (SCE par exemple).

Le point d'équivalence peut également être détecté par l'emploi d'une solution titrante colorée, comme le permanganate de potassium (violet), dont un léger excès est facilement visible. L'emploi d'indicateurs rédox colorés permet de généraliser la méthode.

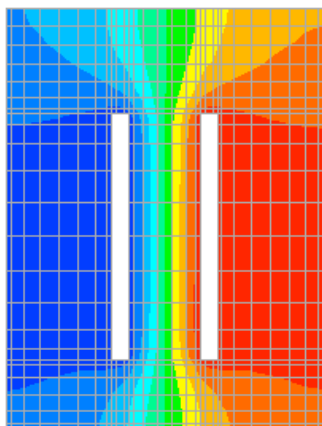


(a)

(b)

(c)

206



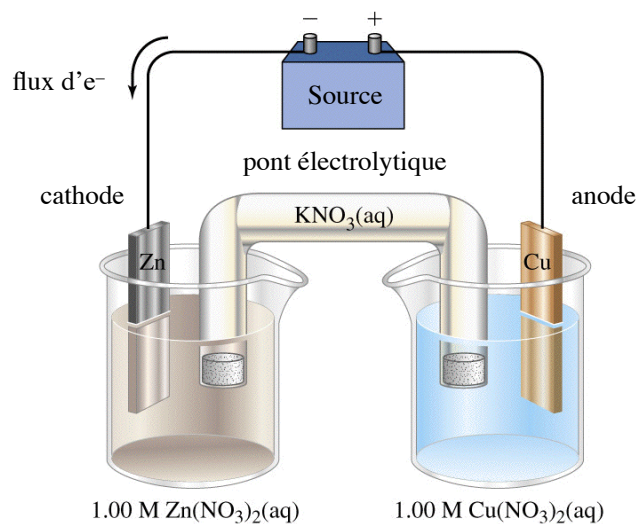
§ 8 (suite) Electrolyse

207

Electrolyse

L'électrolyse est le procédé par lequel on provoque le déroulement d'une réaction rédox dans le sens non spontané en utilisant le courant électrique d'une source extérieure.

Exemple : $E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V} / \text{SHE}$. Une pile galvanique constituée de deux demi-pile Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu fonctionnerait dans le sens de l'oxydation du zinc et de la réduction des ions Cu^{2+} avec une f.é.m. $\Delta E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1.10 \text{ V}$.



Une source de courant extérieure, en appliquant une tension électrique suffisante, peut toutefois inverser le flux d'électrons et forcer la réduction des ions Zn^{2+} en Zn et l'oxydation du Cu en Cu^{2+} . L'électrode de zinc devient le siège de la réduction et donc la cathode, tandis que l'électrode de cuivre devient l'anode de ce que l'on appelle alors une cellule électrolytique.

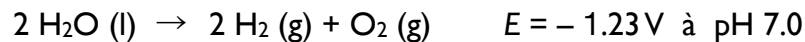
208

Pour contraindre une réaction rédox à se dérouler dans le sens non spontané lors de l'électrolyse, la source de courant extérieure doit fournir une différence de potentiel (**tension d'électrolyse**) U supérieure à la f.é.m. ΔE que produirait la réaction dans le sens spontané.

$$\Delta G_{\text{global}} = \Delta G_r + \Delta G_{\text{extérieur}} < 0 \quad \Rightarrow \quad |\Delta G_{\text{extérieur}}| > |\Delta G_r|$$

$$\Delta G_{\text{extérieur}} = -U \cdot n \mathcal{F} > \Delta G_r = -\Delta E \cdot n \mathcal{F} \quad \Rightarrow \quad U > \Delta E$$

Par exemple, la réaction non spontanée:



ne pourrait être réalisée que par application d'une tension d'électrolyse $U \geq 1.23 \text{ V}$.

En pratique, la différence de potentiel à appliquer est nettement supérieure à la f.é.m. de la pile pour pouvoir observer une réaction dans le sens non spontané. Cette tension électrique supplémentaire, appelée **surtension d'électrode**, est due à des paramètres cinétiques et dépend du type d'électrode utilisée.

Pour les électrodes de Pt, la surtension nécessaire pour produire de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode est approximativement de 0.6 V. Il faut donc en réalité une tension d'électrolyse de $0.6 \text{ V} + 1.23 \text{ V} \approx 1.8 \text{ V}$ pour électrolyser l'eau en O_2 et H_2 avec des électrodes de Pt.

209

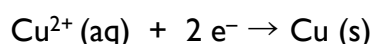
Loi de l'électrolyse de Faraday

Le nombre de moles de produit formé par un courant électrique est stoechiométriquement équivalent au nombre de moles d'électrons fournis.

$$\text{Nb. de moles d'e}^- = \frac{\text{charge fournie [C]}}{\mathcal{F}} = \frac{\text{intensité } I \text{ [A]} \cdot \text{temps [s]}}{9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \cdot q(\text{e}^-) = \mathcal{N}_A \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Exemple : L'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 permet de déposer sur la cathode du cuivre métallique.



Soient I , t et m , respectivement l'intensité du courant d'électrolyse, la durée de l'opération et la masse de cuivre métallique déposée.

$$\text{Nb. de moles de Cu déposé} = \frac{1}{2} \cdot \text{nb. d'électrons fournis} = \frac{I \cdot t}{2 \cdot \mathcal{F}}$$

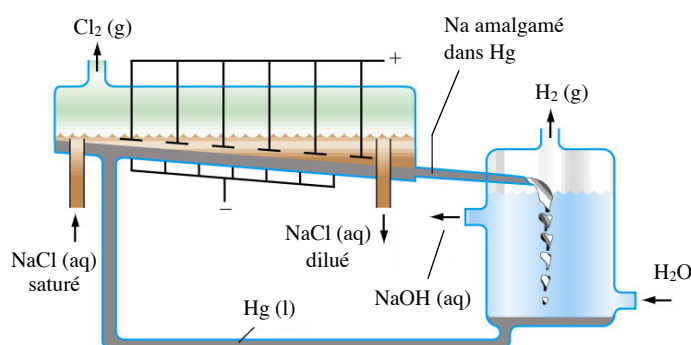
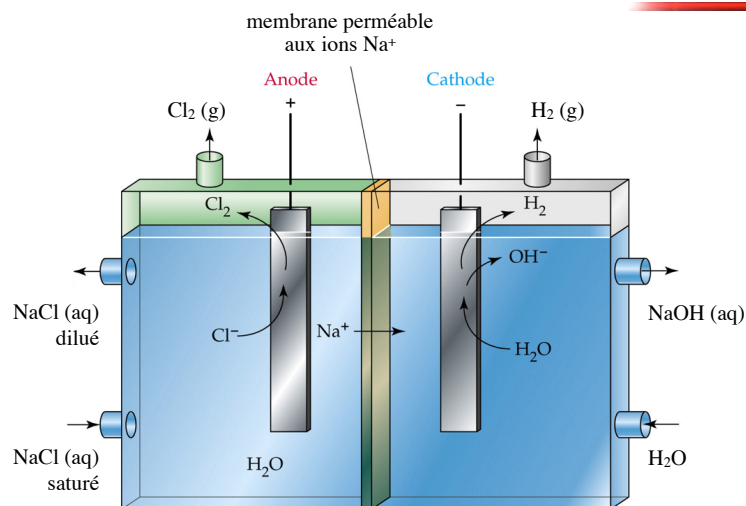
$$\text{De manière générale : } m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot \mathcal{F}} = I [\text{C} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot t [\text{s}] \cdot \frac{M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]}{n \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$



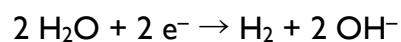
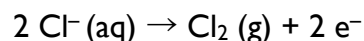
Michael Faraday
(1791-1867)

210

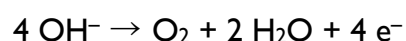
Applications de l'électrolyse



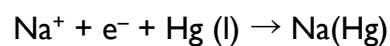
Exemple : Production de chlore et de soude NaOH par électrolyse d'une solution de NaCl (saumure).



Une membrane perméable aux ions Na^+ empêche l'oxydation des OH^- à l'anode:



Industriellement, la réduction et l'oxydation de l'eau sont évitées par l'emploi d'une anode de Ti et une cathode de Hg, caractérisées par de très grandes surtensions.



211

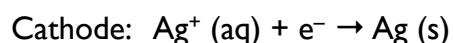
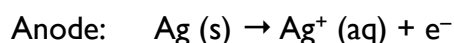
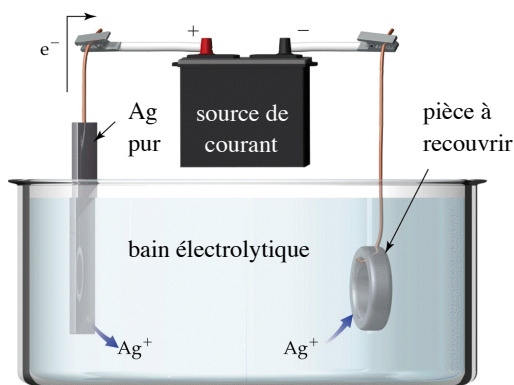
Galvanoplastie

La **galvanoplastie** ("electrodéposition") est la méthode industrielle de dépôt électrolytique d'un métal sur un support conducteur.

Le principe en est une électrolyse. L'anode est constituée d'un bloc du métal à déposer et la cathode de l'objet à recouvrir. La réduction du métal à la cathode permet l'obtention d'un dépôt métallique en couche mince très résistante.

Applications: Plaquage d'or, d'argent ou dépôt de cuivre. Nickelage, chromage, et galvanisation (dépôt de Zn) des aciers.

Le procédé inverse, soit l'oxydation électrolytique d'une pièce métallique est appelé **éloxage**. Il est employé en particulier pour former une couche épaisse d'un oxyde passivant sur des métaux tels que l'aluminium.



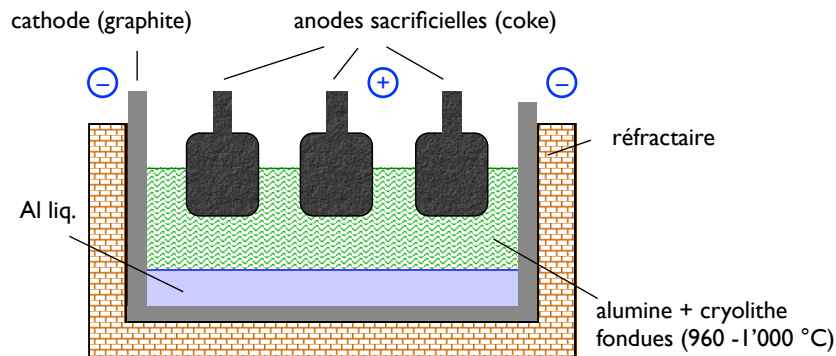
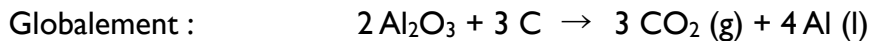
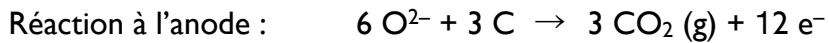
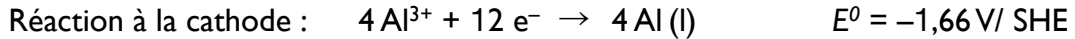
212

Production de l'aluminium

L'aluminium est extrait par électrolyse du minerai de bauxite, dont le principal constituant est l'alumine (Al_2O_3). L'alumine est introduite dans des cuves d'électrolyse avec des additifs tels que la cryolithe (Na_2AlF_6) et le fluorure d'aluminium (AlF_3) qui en abaissent le point de fusion de $2'040^\circ\text{C}$ à 960°C .

Dans le bain d'électrolyse, l'alumine fondue s'ionise selon : $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{O}^{2-}$.

L'électrolyse est menée typiquement par application d'une tension de 4V.



Cuve industrielle:

$$U = 4 \text{V}$$

$$I = 300'000 \text{A}$$

$$12 \text{ kWh} / \text{kg Al}$$

$$1,92 \text{ kg Al}_2\text{O}_3 / \text{kg Al}$$

$$0,42 \text{ kg C} / \text{kg Al}$$

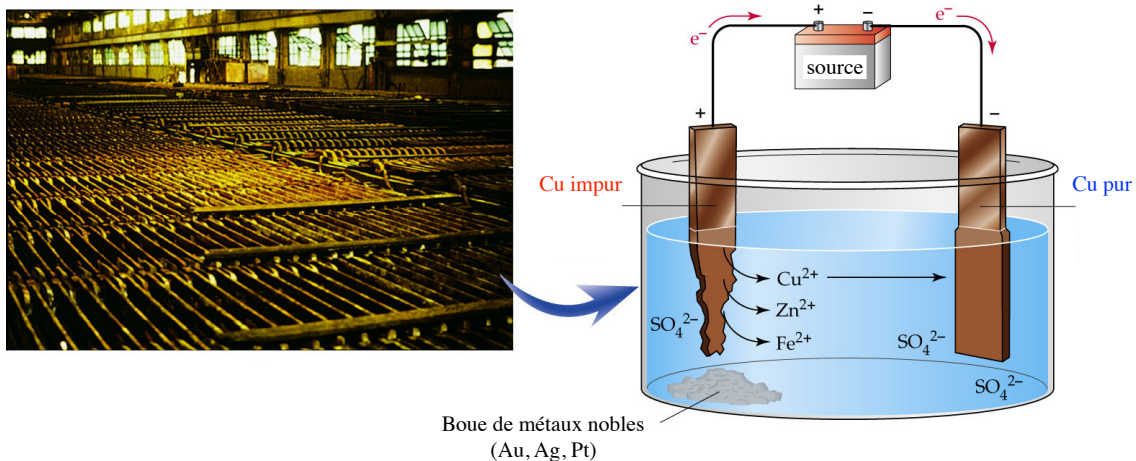
$$1,52 \text{ kg CO}_2 / \text{kg Al}$$

213

Affinage électrochimique des métaux

Des métaux impurs, tels que le cuivre par exemple, peuvent être purifiés par électrolyse. A l'anode, le métal s'oxyde et se dissout, de même que les traces de métaux moins nobles (Zn, Fe, de E^0 plus faibles). Les impuretés de métaux plus nobles (Pt, Au, Ag, de E^0 plus grand) ne s'oxydent pas au potentiel appliqué et s'accumulent au fond du récipient.

A la cathode, le potentiel n'est pas suffisamment négatif pour réduire les impuretés et le métal se réduit sous forme pure.



214