

Université Mouhamed Boudiaf M'sila

Département de chimie
Electrochimique(UEF1)

Série n°2 relation de Nernst et potentiel d'électrodes 3^{ème} année LMD(analytique)

Exercice 1

Equilibrez les équations d'oxydo - réduction suivantes :

- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
- $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{HgCl}_4 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Exercice 2

On donne les potentiels standard des deux couples redox suivants :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77$ V/ESH, Zn^{2+}/Zn $E^\circ = -0,76$ V/ESH

- Écrire la réaction qui peut se produire naturellement entre les éléments des deux couples précédents.
- À partir des potentiels standard, déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.
-Calculer le potentiel de chacune des électrodes suivantes à 25°C, par rapport à l'électrode standard à hydrogène :
 - Lame d'aluminium plongeant dans une solution de chlorure d'aluminium de concentration $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
 - Lame de platine plongeant dans une solution à $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ en ions sulfate et $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
 - Lame de platine recouverte de noir de platine sur laquelle arrive du dichlore gazeux à la pression de 0,8 bar et plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,050 mol.L⁻¹.
Données : $E^\circ(\text{Al}^{3+} / \text{Al}(s)) = -1,66$ V ; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}) = 2,00$ V ; $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-) = 1,36$ V

Exercice n°3

On plonge une lame de platine dans une solution contenant 10^{-2} mol.L⁻¹ d'ions Fe^{2+} et 10^{-1} mol.L⁻¹ d'ions Fe^{3+} .

- Donner l'expression du potentiel pris par la lame de platine et calculer sa valeur.
- Etudier qualitativement les modifications qui se produisent si on impose à l'électrode de platine un potentiel égal à 0,86 V.
 - Déterminer dans ce cas les concentrations molaires des ions ferreux et ferriques.
- Quel potentiel faut-il imposer à l'électrode de platine pour que la concentration molaire des ions ferriques soit, à l'équilibre, le centième de sa valeur initiale.
donnée: potentiel normal du couple ferrique-ferreux: + 0,77 V.

Exercice 4 :

Une pile est constituée par les deux demi-piles suivantes :

- Lame de plomb dans une solution à 0,100 mol.L⁻¹ de nitrate de plomb.

- lame d'argent dans une solution à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent.

1. Calculer le potentiel de chaque électrode.
2. Faire un schéma où seront indiqués les polarités de chaque électrode, le sens de circulation des électrons et du courant.
3. Ecrire les demi-équations électroniques relatives à chaque électrode et l'équation globale de fonctionnement.
4. Calculer la f.e.m en début de fonctionnement.

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})) = -0,13 \text{ V}$

Exercice 5

Une pile est constituée à partir de deux demi-piles, reliées par un pont salin :

-demi-pile 1 : un fil d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

-demi-pile 2 : une lame de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Fe^{3+} à la concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction (1) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}$ a pour constante $K=3,0$ à 25°C .

Elle peut se produire, dans un sens à déterminer, lorsque la pile débite.

1. Donner l'expression du quotient de réaction Q_r pour la réaction (1). Calculer sa valeur dans l'état initial, avant que la pile débite.
2. En déduire alors dans quel sens la réaction a lieu lorsque la pile débite.
3. Préciser la nature de l'anode et de la cathode de cette pile.
4. Faire un schéma annoté de la pile ; indiquer le sens du passage du courant et le sens du déplacement des électrons. Indiquer les polarités de la pile.
5. Donner les équations des réactions qui se produisent à chaque électrode.

Exercice 6

On considère à 298 K une électrode au calomel (Hg_2Cl_2) schématisée comme suit :

$\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat}) \mid \text{KCl}(\text{c})$

1. Lorsque la concentration c en KCl est de $0,1 \text{ M}$, son potentiel est de $0,335 \text{ V/ESH}$. En déduire le produit de solubilité K_s du chlorure mercureux Hg_2Cl_2 .
2. Calculer le potentiel de cette électrode lorsque la solution est saturée en KCl (ECS).
Quel est l'intérêt de cette électrode par rapport à la précédente ?

Données : $K_s(\text{KCl}) = 12,25$; $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,789 \text{ V/ESH}$