

Chimie et développement durable	EXERCICES
Capteurs électrochimiques	<u>OXYDOREDUCTION ET EQUATION DE NERNST</u>

EXERCICE 1 : Une pile Daniell est constituée d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre et d'une électrode de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc.

Données: $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;

1. Quelle est la borne positive de la pile ?
2. Quelle est la fem de la pile si $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$?

EXERCICE 2 : L'accumulateur au plomb est la pile :

$\text{Pb}, \text{PbSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 (1 \text{ mol L}^{-1}) / \text{PbSO}_4, \text{PbO}_2$.

1. Donner les polarités de cet accumulateur.
2. Quelle est la fem de cet accumulateur.
3. Décrire ce qui se passe lors d'une recharge.

Données: $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) = 1,46 \text{ V}$;
 $pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,7$; $pK_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 2$

EXERCICE 3 : Pour chacune des piles suivantes indiquer la fem initiale, les pôles et la réaction quand la pile débite.

1. $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
2. $\text{Li} \mid \text{Li}^+ + \text{F}^- , \text{F}_2 (1 \text{ bar}) \mid \text{Pt}$; $[\text{Li}^+]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{F}^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Données: $E^{\circ}(\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,05 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

EXERCICE 4 : Déterminer le potentiel que prend une électrode :

1. de platine dans une solution de pH égal à 2 contenant du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ et du sulfate de chrome (III) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
2. de platine dans une solution d'acide chlorhydrique $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle barbote du dichlore sous une pression de 0,5 bar.

Données: $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

EXERCICE 5 : On considère la pile schématisé par : $\text{Pt} \mid \text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+} \parallel \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \mid \text{Pt}$

$[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

$E^{\circ}(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$

Les solutions des deux compartiments ont le même volume de 50 mL.

1. Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes; en déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement. En déduire la constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

EXERCICE 6 : On considère la pile schématisée par : $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$

La concentration d'ions Ag^+ est de 0,18 mol/L et celle des ions Zn^{2+} de 0,30 mol/L.

1. Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des deux électrodes.
2. En déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement. Indiquer sur un schéma très simple le sens de circulation du courant et des électrons à l'extérieur de la pile. Déterminer la fem de cette pile.
3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
4. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

Données: $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$.

EXERCICE 7 : On considère la pile schématisée par :

(pôle -) $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{K}^+ + \text{CN}^- \parallel \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \mid \text{Ag}$ (pôle +)

On introduit dans le compartiment de gauche d'abord $4 \cdot 10^{-3}$ mole de nitrate d'argent puis $4 \cdot 10^{-2}$ mole de cyanure de potassium. On assiste alors à la complexation des ions Ag^+ par les ions CN^- (complexe formé $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$).

Dans le compartiment de droite on introduit $4 \cdot 10^{-2}$ mole de nitrate d'argent.

La fem mesurée est alors de 1,08 V.

1. Écrire les expressions des potentiels des deux pôles et à partir de la fem en déduire la concentration en ions Ag^+ dans le compartiment gauche.
2. En déduire la constante de formation du complexe.