

RELATION DE NERNST - exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Solution de dichlore

- On considère une solution saturée en dichlore, à $\text{pH} = 0$, c'est-à-dire contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cl_2 . Dans 100 cm^3 de cette solution, on ajoute $0,1 \text{ mol}$ de FeCl_2 (supposé totalement soluble, sous forme totalement dissociée). Calculer les concentrations des différentes espèces en solution à l'équilibre.

Données : $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

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

- Une lame d'argent est plongée dans une solution contenant $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Fe^{3+} et $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Fe^{2+} .

- Quelle(s) est (sont) la (les) réaction(s) prépondérante(s) ? Quelles sont les concentrations des différentes espèces en solution à l'équilibre final qui s'en déduit ?

- Ces résultats sont-ils cohérents avec les approximations de la méthode utilisée ? Comment peut-on conclure ?

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,84 \text{ V}$.

III. Déplacement d'équilibre rédox par complexation

- Écrire le bilan de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions Fe^{3+} ; quelle est sa constante d'équilibre ?

- Écrire le bilan de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions complexes $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$; quelle est sa constante d'équilibre ?

- Dans 500 mL de solution contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions I^- et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$, on ajoute $0,15 \text{ mol}$ de chlorure de zinc (sans variation de volume). Sachant que Zn^{2+} précipite avec $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$, quelles sont les réactions qui se produisent dans la solution, et quelles sont les concentrations des différentes espèces à l'équilibre ?

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$;
 $\text{pK}_d(\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}) = 24$; $\text{pK}_d(\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}) = 31$; $\text{pK}_s(\text{Zn}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}) = 15,6$.

IV. Pile de concentration

• L'action d'un "chromate" (composé ionique contenant des ions CrO_4^{2-}) sur un sel d'argent (contenant des ions Ag^+) donne un précipité rouge : $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$; mais en présence d'ammoniac, il peut aussi se former l'ion complexe $\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\}^+$ (le complexe simple est négligeable).

• On réalise la pile suivante : $(\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag})$ dont les deux électrodes correspondent au couple Ag^+/Ag , mais avec :

- ◊ à gauche : $C_1(\text{AgNO}_3) = C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C(\text{K}_2\text{CrO}_4^{2-}) = C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- ◊ à droite : $C_2(\text{AgNO}_3) = C_2 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. • Dans un premier cas, on constate qu'il y a un précipité et on mesure pour la pile une f.e.m. $\mathcal{E} = 0,210 \text{ V}$. En déduire le produit de solubilité K_s du précipité.

2. • Dans un second cas, on fait barboter du gaz NH_3 jusqu'à dissoudre $C'(\text{NH}_3) = C' = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (la variation de volume de la solution est négligeable) ; on constate alors que le précipité disparaît et on mesure pour la pile une f.e.m. $\mathcal{E}' = 0,252 \text{ V}$. En déduire la constante de (double) dissociation K_{2d} du complexe.

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

V. Ions cuivre (I)

1. • Les ions Cu^+ en solution sont instables dans les conditions usuelles, ils se décomposent en Cu et Cu^{2+} . Expliquer cette réaction.

2. • Sachant que l'iodure de cuivre précipite selon : $\text{Cu}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{CuI} \downarrow$ ($\text{pK}_s = 12$), montrer qu'il peut être "stabilisé" sous forme de précipité CuI en présence d'ions iodure.

3. • Si on ajoute du diiode, peut-il se produire la réaction suivante : $2 \text{CuI} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^-$?

4. • Inversement, dans la solution précédente où on avait "stabilisé" Cu^+ sous forme de précipité, du diiode ne peut-il pas se former au détriment de l'excès d'ions iodure : $2 \text{CuI} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cu} + \text{I}_2$?

Données : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,15 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$.

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

• On étudie une pile Leclanché :

- ◊ une demi-pile avec électrode de cuivre dans une solution de CuSO_4 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- ◊ une demi-pile avec électrode de zinc dans une solution de ZnSO_4 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- ◊ les deux demi-piles sont reliées par un pont électrolytique avec solution de KNO_3 .

1. • On considère la pile en circuit ouvert. Comparer les potentiels électriques des deux électrodes et de la solution ; en déduire la force électromotrice de la pile.

2. • On considère la pile en circuit fermé, débitant du courant dans un dispositif extérieur non précisé. Comparer les potentiels électriques des deux électrodes et de la solution ; en déduire la tension aux bornes de la pile.

3. • Décrire et interpréter les sens de déplacement des ions dans la solution.

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