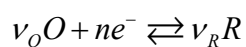


Electrochimie des solutions

série 2

Exercice n°1

On considère que l'équilibre électrochimique est atteint lorsque : $\Delta_r \tilde{G} = 0$. Soit l'équation générique suivante :



En se basant sur le fait qu'au cours de la réaction décrite ci-dessus, la charge se conserve, prouver que :

$$(\Delta \Phi_E)_{eq} = \Delta \Phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

Dans cette équation, $Q_{(T)}$ représente le quotient réactionnel à la température considérée.

En utilisant le potentiel d'électrode absolu, démontrer la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

Exercice n°2

a) Etude du couple O_2/H_2O sur une électrode de platine.

Ecrire le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple O_2/H_2O pour une pression de O_2 de 1 bar sur l'électrode étudiée.

A quel pH est donné le potentiel standard du couple O_2/H_2O ?

Quelle est la variation du potentiel d'équilibre E_{eq} lorsque le pH de la solution croît ?

b) Soit une électrode de fer plongée dans une solution contenant des anions CN^- .

Ecrire le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple Fe^{2+}/Fe lorsque Fe^{2+} réagit en solution avec 6 anions CN^- . La constante d'équilibre associée à la réaction chimique sera notée K_f .

Est-ce que le potentiel d'équilibre dépend du pH de la solution d'anions cyanures ?

Sachant que le pK_a de HCN est de 9,21 et que $K_f = 10^{35}$, donner la valeur du potentiel standard apparent en fonction du pH de la solution aqueuse.

A quel pH doit-on réaliser l'oxydation du fer en présence de CN^- ?

c) Etude du couple ClO_4^-/Cl_2 sur une électrode de platine.

Ecrire le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple ClO_4^-/Cl_2 sur l'électrode étudiée.

Le pH de la solution a-t-il une influence sur ce potentiel d'équilibre ?

Exercice n°3

En considérant le coefficient de diffusion de K^+ qui vaut $1,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et celui Cl^- qui est de $2,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, calculer le potentiel de jonction liquide entre une électrode de référence $Ag(s)|AgCl(s)|KCl(aq, 3M)$ et une solution électrochimique dont l'électrolyte support est KCl à 0,1 M.

Pensez-vous que ce potentiel est négligeable ?