

Exercice III : Révision + Nernst + piles

1) •  $[Cu^{2+}] = 10^{-9} M$      $E^{\circ}_{red} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34V$

$\Rightarrow E_{red} (Cu^{2+}/Cu) = E^{\circ}_{red} (Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06 \cdot \log [Cu^{2+}]}{2}$

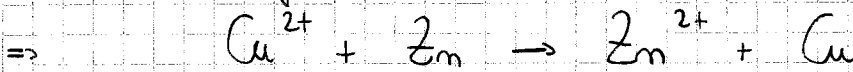
$\Rightarrow E_{red} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 - 0,27 = \underline{0,07V}$

•  $[Zn^{2+}] = 0,1M$      $E^{\circ}_{red} (Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$

$\Rightarrow E_{red} (Zn^{2+}/Zn) = E^{\circ}_{red} (Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06 \cdot \log [Zn^{2+}]}{2}$

$\Rightarrow E_{red} (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 - 0,03 = \underline{-0,79V}$

L'oxydant le plus fort est  $Cu^{2+}$  et le réducteur le plus fort est Zn

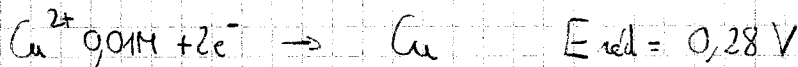
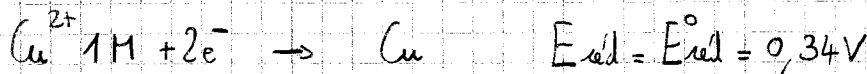


$\Delta E_{réaction} = E_{red} (Cu^{2+}/Cu) - E_{red} (Zn^{2+}/Zn) = 0,07 - (-0,79) = \underline{0,86V}$

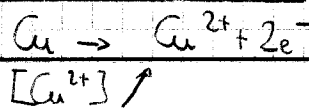
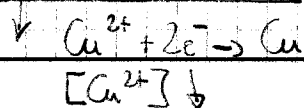
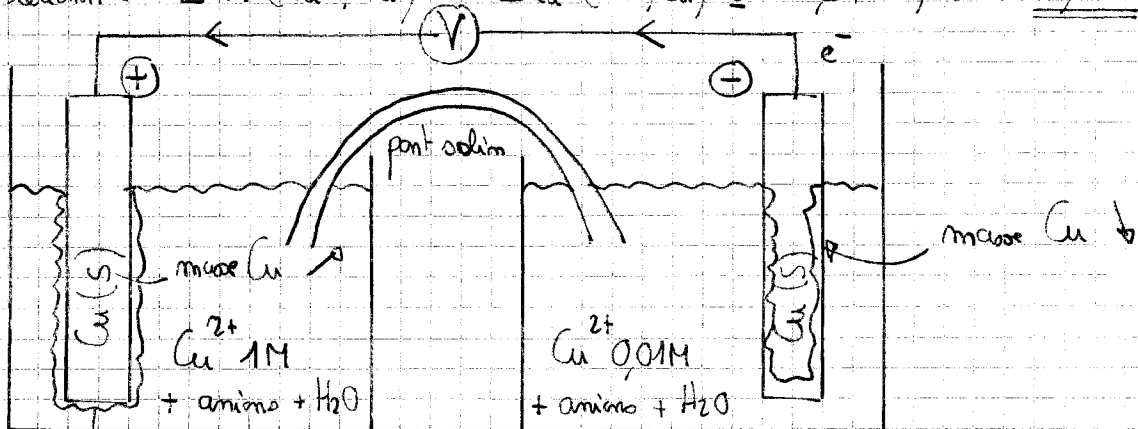
2) •  $[Cu^{2+}] = 0,01M$      $E^{\circ}_{red} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34V$

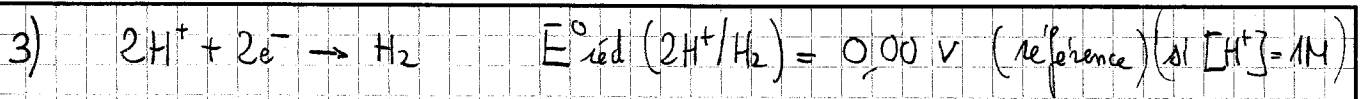
$\Rightarrow E_{red} (Cu^{2+}/Cu) = E^{\circ}_{red} (Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06 \cdot \log [Cu^{2+}]}{2}$

$\Rightarrow E_{red} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 - 0,06 = 0,28V$



$\Delta E_{réaction} = E^{\circ}_{red} (Cu^{2+}/Cu) - E_{red} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 - 0,28 = \underline{0,06V}$





Pôle positif  $\Rightarrow E^{\circ}_{red} = 0,00 \text{ V}$  @ pôle  $\oplus$  attire les  $e^- \Rightarrow$  c'est la demi-pile où se trouvent les oxydants ! Dans l'autre demi-pile se trouvent les réducteurs ( $H_2$ )....

$\Delta E_{réaction} = E_{red}(2H^+/H_2; [H^+] = 1M) - E_{red}(2H^+/H_2; [H^+] = ?M) = 0,18V$

$\Rightarrow 0,18 = 0,00 - E_{red}(2H^+/H_2; [H^+] = ?M) \Rightarrow E_{red} = -0,18V$

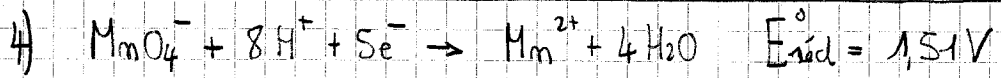
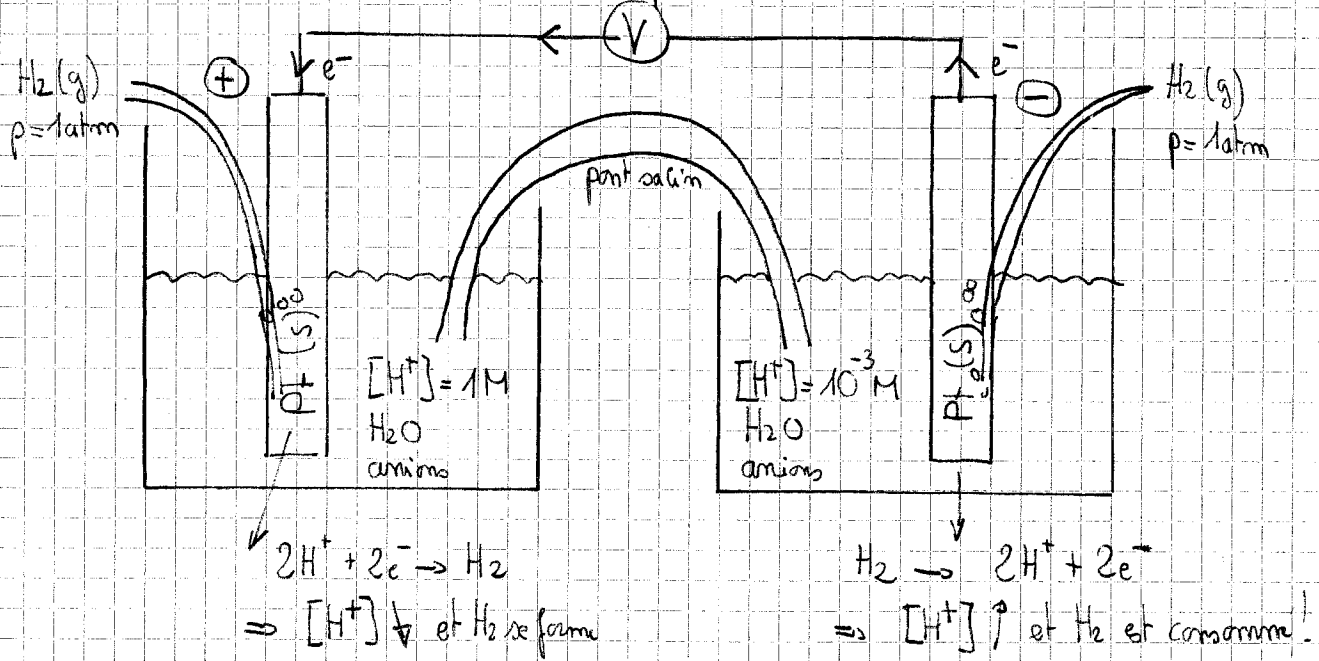
ou  $E_{red}(2H^+/H_2; [H^+] = ?) = E^{\circ}_{red}(2H^+/H_2) + \frac{0,06 \cdot \log [H^+]^2}{2}$

$\Rightarrow -0,18 = 0,00 + \frac{0,06 \cdot \log [H^+]^2}{2}$

$\Rightarrow -0,36 = 0,06 \cdot \log [H^+]^2 \quad | : 0,06 \Rightarrow -6 = \log [H^+]^2$  math...

$\log [H^+]^2 = 2 \log [H^+] \Rightarrow -6 = 2 \log [H^+] \Rightarrow \log [H^+] = -3$

$\Rightarrow [H^+] = 10^{-3} M$  dans la demi-pile où se trouve le réducteur !!



Si  $[MnO_4^-] = [H^+] = [Mn^{2+}] = 1M$  alors on a  $E^{\circ}_{red} = 1,51V$

Si  $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1M$  et  $[H^+] = 10^{-4}M$  on applique Nernst

$E_{red}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^{\circ}_{red}(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06 \cdot \log [H^+]^8}{5}$

$E_{red}(MnO_4^-/Mn^{2+} \text{ si } [H^+] = 10^{-4}M) = 1,51 + \frac{0,06 \cdot \log (10^{-4})^8}{5} = \underline{\underline{1,126V}}$

### Exercice III suite : Révisions + Nernst + piles

5).  $E^{\circ}_{\text{red}} (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$        $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

Comme  $[\text{Al}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$ , on applique la relation de Nernst

$$\Rightarrow E_{\text{red}} (\text{Al}^{3+}_{0,01\text{M}}/\text{Al}) = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + \frac{0,06 \cdot \log [\text{Al}^{3+}]}{3 \text{ (e}^-\text{ échangés)}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{red}} (\text{Al}^{3+}_{0,01\text{M}}/\text{Al}) = -1,66 + \frac{0,06 \log(0,01)}{3} = \underline{-1,70 \text{ V}}$$

•  $E^{\circ}_{\text{red}} (\text{PG}^{2+}/\text{PG}) = -0,13 \text{ V}$        $\text{PG}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PG}$

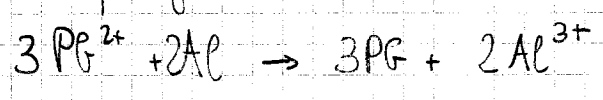
Comme  $[\text{PG}^{2+}] = 2 \text{ M}$ , on applique la relation de Nernst

$$\Rightarrow E_{\text{red}} (\text{PG}^{2+}_{2\text{M}}/\text{PG}) = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{PG}^{2+}/\text{PG}) + \frac{0,06 \cdot \log [\text{PG}^{2+}]}{2 \text{ (e}^-\text{ échangés)}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{red}} (\text{PG}^{2+}_{2\text{M}}/\text{PG}) = -0,13 + \frac{0,06 \log 2}{2} = \underline{-0,12 \text{ V}}$$

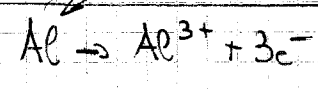
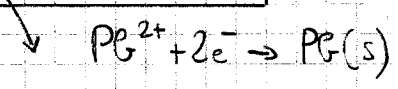
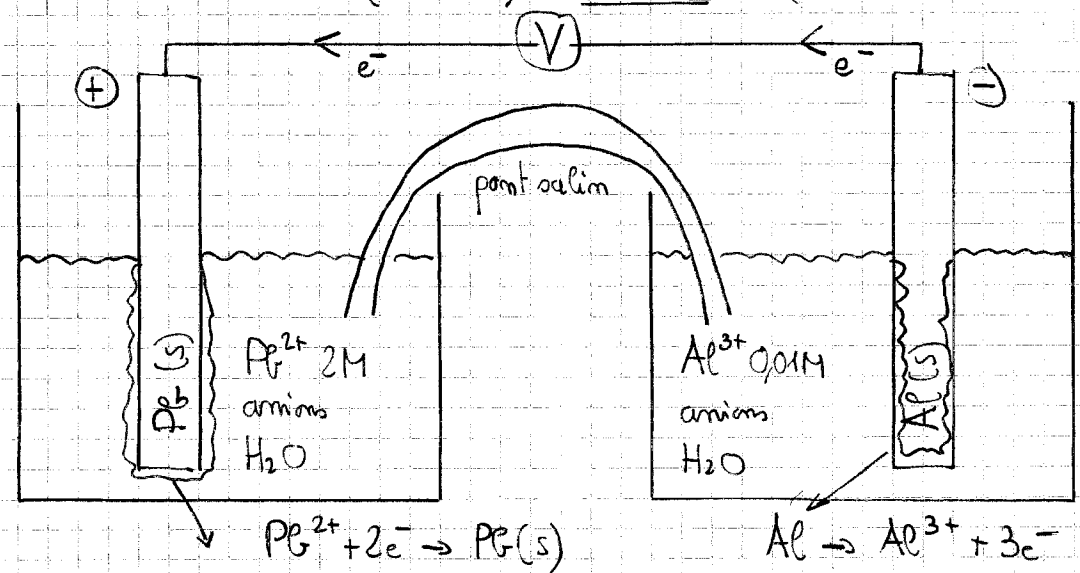
$\Rightarrow$  Oxydant le plus fort :  $\text{PG}^{2+}$       Réducteur le plus fort :  $\text{Al}$  (c.f. série élect.)

Réaction chimique globale :



$$\Delta E_{\text{réaction}} = E_{\text{red}} (\text{PG}^{2+}_{2\text{M}}/\text{PG}) - E_{\text{red}} (\text{Al}^{3+}_{0,01\text{M}}/\text{Al})$$

$$\Delta E_{\text{réaction}} = -0,12 - (-1,70) = \underline{1,58 \text{ V}} \Rightarrow \text{force électromotrice} \Rightarrow \text{(a)}$$



(b) Pôle + où se trouve l'oxydant  $\rightarrow$  couple  $\text{PG}^{2+}/\text{PG}$

(c) Pôle + :  $[\text{PG}^{2+}] \downarrow$  et masse PG  $\uparrow$

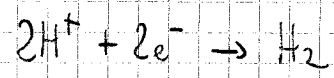
Pôle - :  $[\text{Al}^{3+}] \uparrow$  et masse Al  $\downarrow$

(d) Faire en sorte que le  $[\text{PG}^{2+}]$  et  $[\text{Al}^{3+}]$  restent constants + régénérer du Al(s)

6) Dans H<sub>2</sub>O :  $[H^+][OH^-] = 10^{-14} M^2$  à 25°C

NaOH forte base  $\Rightarrow$  pH (NaOH 1M) = 14  $\Rightarrow [H^+] = 10^{-14} M$   
 $\Rightarrow [OH^-][H^+] = 10^{-14} M^2$

$E^{\circ}_{red} (2H^+/H_2) = 0,00V$  si  $[H^+] = 1M$   $p(H_2) = 1atm$  et  $T = 25^\circ C$

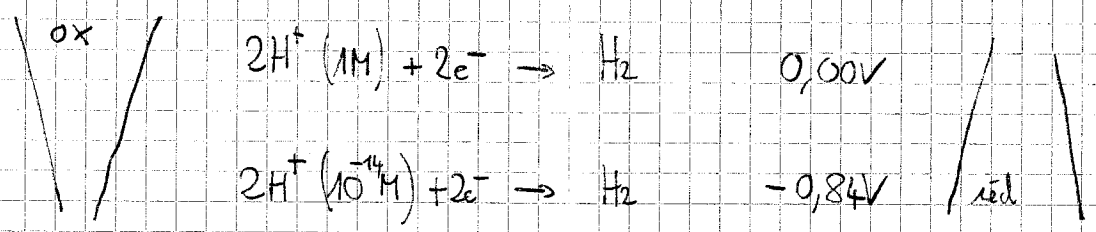


Comme  $[H^+] \neq 1M$ , on applique Nernst

$E_{red} (2H^+ 10^{-14} M / H_2) = E^{\circ}_{red} (2H^+/H_2) + \frac{0,05 \log [H^+]^2}{2}$

$E_{red} (2H^+ 10^{-14} M / H_2) = 0,00 + \frac{0,05 \log (10^{-14})^2}{2} = \underline{\underline{-0,84V}}$

NOUVEAU CLASSEMENT



$\Rightarrow$  H<sub>2</sub> lorsque  $[H^+] = 10^{-14}$  est un réducteur beaucoup plus fort que lorsque  $[H^+] = 1M$

$\Rightarrow$  a.g.f.d!