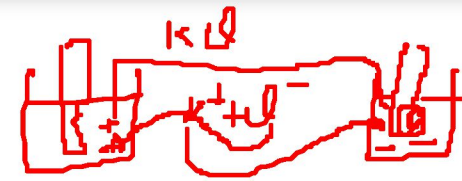




# Pile Electrochimique



### Exercice n°1:

On dissout une masse (m) de sulfate de cobalt ( $\text{CoSO}_4$ ) dans l'eau pure afin d'obtenir 100mL d'une solution aqueuse (S) de concentration molaire C et on réalise la pile formée par les deux demi-piles :

**A gauche** : une lame de cobalt (Co) plongeant dans la solution (S).

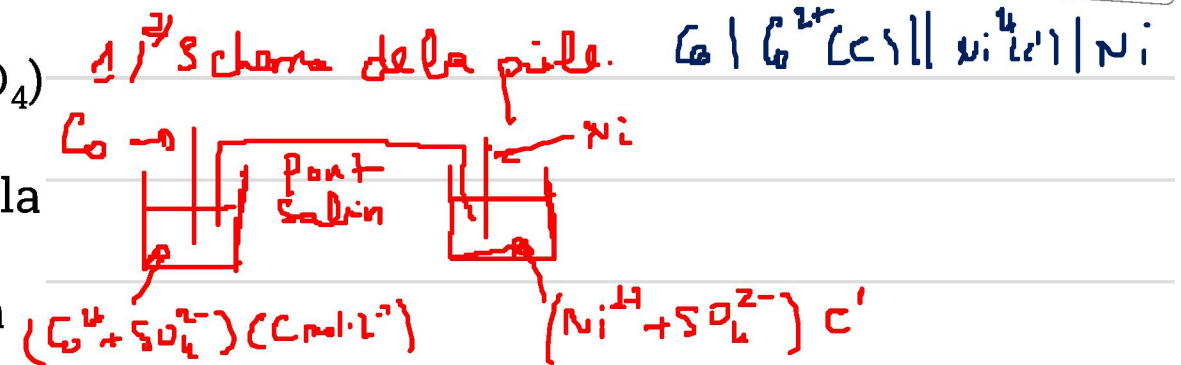
**A droite** : une lame de nickel (Ni) plongeant dans 100mL d'une solution de sulfate de nickel ( $\text{NiSO}_4$ ) de concentration molaire C'.

Les deux solutions sont reliées par un pont salin.

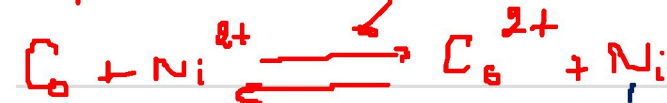
1-a- Faire le schéma de cette pile.

b- Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile.

c- Préciser le rôle du pont salin.



2/ Reaction associée :



c/. Fermeture du circuit  
— Assure l'équilibre entre les 2 solutions

2- La mesure de la fem de cette pile donne la valeur  $E=0,017V$ .

a- Ecrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite.

$$E = 0,017V = V_D - V_G > 0 \Rightarrow V_D > V_G$$

donc Ni boive (+) :  $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$  (reduction)

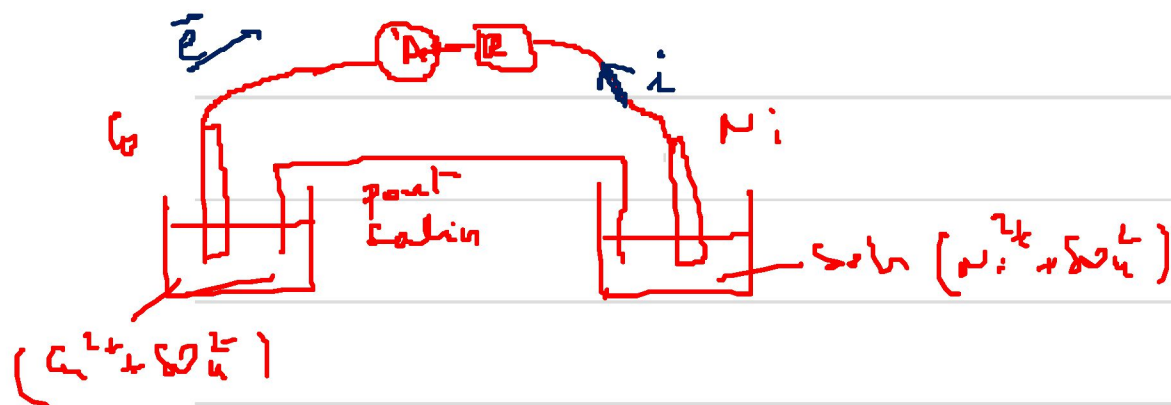
Co bove (-) :  $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$  (oxydation)

Reaction spontanée :  $Co + Ni^{2+} \rightarrow Ni + Co^{2+}$

b- Indiquer le sens du courant dans le circuit extérieur.

ou  $E > 0$  donne le sens direct

correspond à l'équation spontanée





TADRIS.TN

c- Donner l'expression de la fem E en fonction de C, C' et E° fem standard de la pile.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \pi \quad \Leftrightarrow \quad E = E^{\circ} - \frac{0,06}{2} \log \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$

2) π liée à l'équation associée

$$E = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = E^{\circ} - 0,03 \log \left( \frac{C}{C'} \right)$$

3- Au cours du fonctionnement de la pile, on constate que l'intensité du courant débité décroît jusqu'à s'annuler lorsque  $[Ni^{2+}] = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Co^{2+}] = 0,74 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a- Calculer la fem standard E° de la pile ainsi que la constante d'équilibre K de la réaction associée.

i = 0 donc la pile est usée.  $\Rightarrow E = 0V$

$$0 = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ni^{2+}]_{eq}}$$

$$0 = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{0,74}{0,16} \\ \Rightarrow E^{\circ} = 0,03 \log \frac{0,74}{0,16}$$

$$E^{\circ} \approx 0,02V$$

$$K = \frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ni^{2+}]_{eq}} = \frac{0,74}{0,16} = 4,625$$

$$K = 4,625$$



b- En déduire, parmi le cobalt Co et le nickel Ni, le métal le plus réducteur.

$$E^{\circ} = 0,02V > 0 \Rightarrow E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} - E^{\circ}_{Co^{2+}/Co} > 0$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} > E^{\circ}_{Co^{2+}/Co}$$

Donc Co est plus réducteur que Ni.



c- Calculer la concentration molaire C et déduire la masse m de sulfate de cobalt utilisée.

On donne :  $M(\text{Co})=59\text{g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{S})=32\text{g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{O})=16\text{g.mol}^{-1}$ .

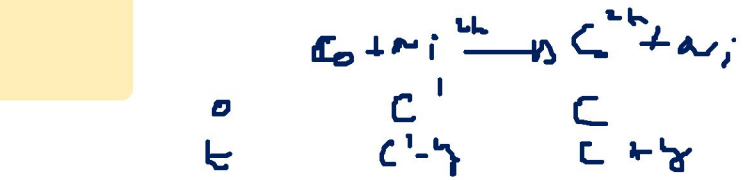
$$\text{On a } E = E^0 - 0,03 \log \frac{C}{C'}$$

$$\Rightarrow 0,03 \log \frac{C}{C'} = E^0 - E$$

$$\Rightarrow \log \frac{C}{C'} = \frac{E^0 - E}{0,03}$$

$$\frac{C}{C'} = 10^{\frac{E^0 - E}{0,03}}$$

$$\left| \frac{C}{C'} \approx 1,26 \right|$$



$$\text{On a } C + C' = [\text{Ni}^{2+}]_i + [\text{Co}^{2+}]_i$$

$$= [\text{Ni}^{2+}]_e + [\text{Co}^{2+}]_e$$

$$= 0,74 + 0,16$$

$$\left| C + C' = 0,9 \text{ mol.l}^{-1} \right|$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C}{C'} = 1,26 \Rightarrow C' = \frac{C}{1,26} \\ C + C' = 0,9 \Rightarrow C + \frac{C}{1,26} = 0,9 \end{array} \right.$$

$$\boxed{C = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}}$$

Calcul de m utilisée:

$$C = \frac{n}{V} \text{ et } n = \frac{m}{M} \Rightarrow C = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow \boxed{m = C \cdot M \cdot V}$$

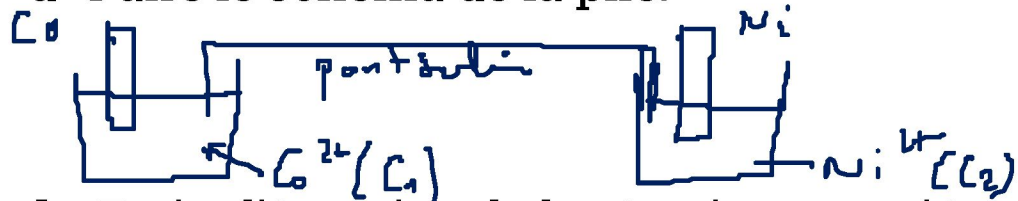
$$\text{Alors } m = 0,1 (59 + 32 + 4 \times 16) \times 0,1$$

$$\boxed{m = 7,7 \text{ g}}$$

## Exercice n°2

A/ On réalise à 25°C la pile électrochimique suivante :  
 $\text{Co}|\text{Co}^{2+}(\text{C}_1)||\text{Ni}^{2+}(\text{C}_2)|\text{Ni}$ .

1- a- Faire le schéma de la pile.



b- Ecrire l'équation de la réaction associée.



c- Donner l'expression de la f.e.m initiale  $E_i$  en fonction de la f.e.m normale  $E^\circ$  et du rapport  $\frac{C_1}{C_2}$ .

c)

$$E_i = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$E_i = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$$

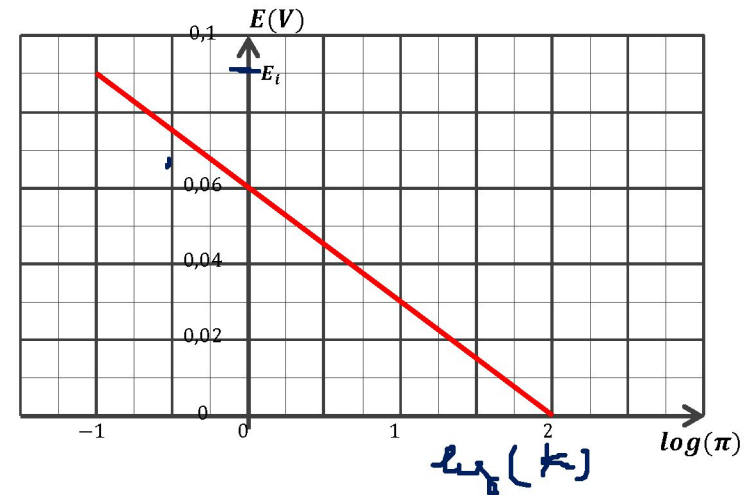
2- On laisse la pile débiter du courant dans un circuit extérieur. La courbe ci-dessous représente la variation de la f.e.m  $E$  de la pile en fonction de  $\log(\pi)$  avec  $\pi$  la fonction des concentrations de l'équation associée à la pile.

a- Montrer à partir de la courbe que la constante d'équilibre  $K$  de la réaction associée à la pile est  $K=100$ .

à l'équilibre ( $\pi_{eq} = K$ ) ou  $E = 0 \Rightarrow \log(\pi) = 2$   
 or  $\log(100) = 2 \Rightarrow K = 10^2 = 100$

b- Déterminer par deux méthodes la f.e.m normale  $E^\circ$  de la pile.

1<sup>re</sup> méthode : à l'équilibre :  $E = 0 = E^\circ - 0,03 \log K$   
 $\Rightarrow E^\circ = 0,03 \log K = 0,03 \log 100$   
 $E^\circ = 0,03 \times 2 \Rightarrow E^\circ = 0,06 \text{ V}$



2<sup>ème</sup> méthode  $E = E^\circ - 0,03 \log \pi$   
 Graphique  $E^\circ$  ordonné à l'origine.  
 $E^\circ = 0,06 \text{ V}$

c- Comparer les pouvoirs réducteurs des couples redox mis en jeu.

.)  $K = 100 > 1$  : Réaction spontanée dans le sens direct.

$\Rightarrow C_0$  est plus réducteur que  $Ni$

$$\underline{\text{d4}} \quad E^0 = E_D^0 - E_G^0 = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 - E_{C_0^{2+}/C_0}^0 > 0$$

$$\Rightarrow E_{Ni^{2+}/Ni}^0 > E_{C_0^{2+}/C_0}^0$$

donc  $C_0$  est plus réducteur que  $Ni$



d- Déterminer graphiquement la f.e.m initiale  $E_i$  de la pile, déduire la polarité, le sens du courant, le sens de déplacement des électrons et l'équation de la réaction spontanée.

1)  $E_i = 0,09V$

2)  $E_i > 0 \Rightarrow E_D - E_G > 0 \Rightarrow E_D > E_G$   
 $\Rightarrow$  Droite:  $Ni$  borne (+)  
 $\Rightarrow$  Gauche:  $Co$  borne (-).

3) sens du courant de  $Ni$  vers  $Co$

4) sens de déplacement des électrons de  $Co$  vers  $Ni$

3- Après une durée  $\Delta t$  suffisamment longue, la f.e.m s'annule et la concentration molaire des ions  $Co^{2+}$  devient  $C'_1 = [Co^{2+}] = 0,49 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a- Déterminer la concentration molaire  $C'_2 = [Ni^{2+}]$ .

$E_i > 0$  : Réaction spontanée dans le sens direct:



3) À  $t$  long  $\rightarrow E = 0V$

1)  $0 = E^0 - 0,03 \log \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$

$\Rightarrow E^0 = 0,03 \log \frac{C'_1}{C'_2} \Rightarrow \frac{E^0}{0,03} = \log \frac{C'_1}{C'_2}$

$\Rightarrow \frac{C'_1}{C'_2} = 10^{\frac{E^0}{0,03}} \Rightarrow C'_2 = \frac{C'_1}{10^{\frac{E^0}{0,03}}} = \frac{0,49}{10^2}$   
 $C'_2 = 0,49 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2)  $E_{eq} = 0 \Rightarrow \overline{V} = K = \frac{C'_1}{C'_2}$

$\Rightarrow C'_2 = \frac{C'_1}{K}$

b- Sachant que les deux solutions ont le même volume  $V$  qui demeure constant durant la réaction, dresser le tableau descriptif d'évolution du système. Montrer qu'à chaque instant la somme des concentrations est constante au cours du temps.

Exprimer  $\frac{C_1}{C_2}$  en fonction de  $E_i$  et  $E^\circ$ . Calculer  $C_1$  et  $C_2$ .

Eq. chimique



Etat du système	Avant l'ajout	Concentration molaire (mol. L <sup>-1</sup> )	
Initial	0	$C_2$	$C_1$
Intermédiaire	$y$	$C_2 - y$	$C_1 + y$
Final	$y_f$	$C_2 - y_f = C_2$	$C_1 + y_f = C_1$

$$x) C_2 - y + C_1 + y = C_2 + C_1 = \text{const} \quad \forall t.$$

$$x) \frac{C_1}{C_2} = f(E^\circ, E_i)$$

$$E_i = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$$

$$\Rightarrow 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} = E^\circ - E_i$$

$$\Rightarrow \log \frac{C_1}{C_2} = \frac{E^\circ - E_i}{0,03}$$

$$\left| \frac{C_1}{C_2} = 10^{\frac{E^\circ - E_i}{0,03}} \right|$$



$$\Rightarrow C_1 = C_2$$

$$\frac{C_1}{C_2} = 10^{\frac{0,06 - 0,07}{0,03}} = 10^{-1}$$

$$\Rightarrow C_1 = 0,1 C_2$$

$$C_1 + C_2 = C'_1 + C'_2 = 0,45 + 0,45 \cdot 10^{-2} \\ = 0,455$$

$$\begin{cases} C_1 = 0,1 C_2 \\ C_1 + C_2 = 0,455 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_1 = 0,1 C_2 \\ 0,1 C_2 + C_2 = 0,455 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_1 = 0,4515 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ C_2 = 0,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

c- Calculer la variation de masse de l'électrode de cobalt pendant la durée  $\Delta t$ .

On donne  $M(\text{Co}) = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , volume des deux solutions  $V = 50 \text{ mL}$ .

$$C_1' = C_1 + \gamma_f \quad \text{or} \quad \gamma_f = \frac{\Delta m}{V}$$

$$\frac{\Delta m}{V} = C_1' - C_1 \Rightarrow \Delta m = V(C_1' - C_1)$$

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M} = V(C_1' - C_1)$$

4- L'équilibre étant établie on ajoute de l'eau dans la demi-pile de droite. Dans quel sens évolue la réaction ?

$$\Rightarrow \Delta m = V(C_1' - C_1)$$

$$= 50 \times 10^{-3} (0,49 - 0,4515)$$

$$\Delta m = 1,915 \text{ g}$$

$$4) K = \frac{[\text{Co}^{2+}]_g}{[\text{Ni}^{2+}]_g} \quad \text{après ajout de l'eau} \quad [\text{Ni}^{2+}]_g$$

$$K = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} \nearrow \Rightarrow K > 1$$

$\Rightarrow$  réaction évolue dans le sens inverse (2)



B/ On réalise les piles dont les symboles et les f.e.m sont consignés dans le tableau suivant :

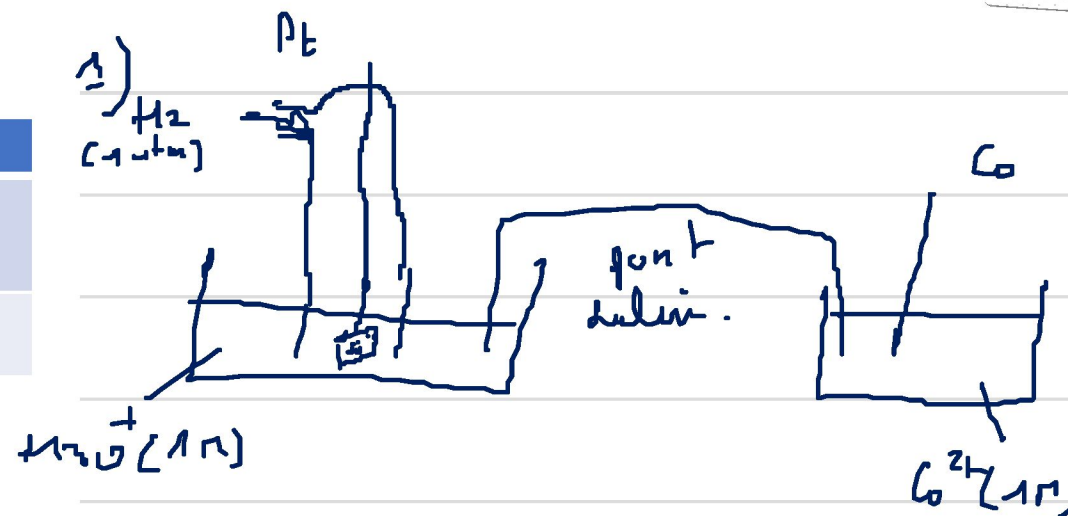
Pile	Symbole	f.e.m
$P_1$	$\text{Pt}   \text{H}_2(\text{P}=1\text{atm})   \text{H}_3\text{O}^+(1\text{mol.L}^{-1})    \text{Co}^{2+}(1\text{mol.L}^{-1})   \text{Co}$	$E_1 = -0.28\text{V}$
$P_2$	$\text{Co}   \text{Co}^{2+}(0,1\text{mol.L}^{-1})    \text{Ni}^{2+}(0,1\text{mol.L}^{-1})   \text{Ni}$	$E_2 = 0.02\text{V}$

1- Faire le schéma avec toutes les indications de la pile  $P_1$ .

2- Que représente :

\* la demi-pile de gauche de la pile  $P_1$  : la demi pile normal (standard) à l'hydrogène (E.N.H).

\* la f.e.m  $E_1$ .  $E_1 = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,28\text{V}$ .







3- Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple redox et calculer  $E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ}$

Le potentiel standard ou normal d'un couple redox est la f.e.m. d'une pile constituée par E.N.M. placé à gauche et la demi-pile placée à droite, contenant le couple ox/red tel que  $[ox] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  ou  $\pi = 1$

calcul :  $E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ}$

Pour la pile P<sub>2</sub> : on a  $\pi = 1$

$$E_2 = E_2^{\circ} = E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} - E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,02 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = 0,02 + E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ}$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = 0,02 + (-0,28)$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = -0,26 \text{ V}$$