

Exercice n°1:

On dissout une masse (m) de sulfate de cobalt (CoSO₄) 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 (NiSO₄) de concentration molaire C'.

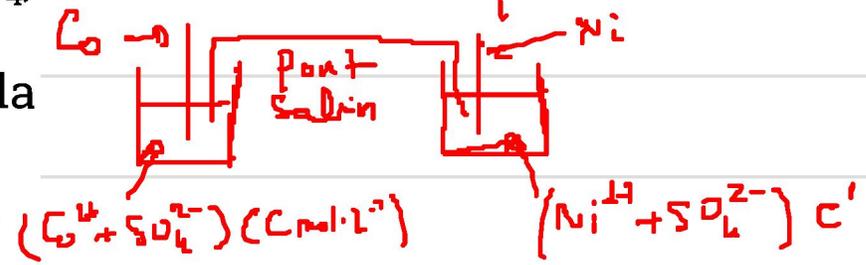
Les deux solutions sont reliées par un pont salin.

1-a- Faire le schéma de cette pile.

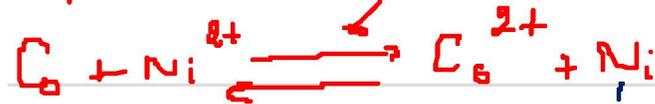
b- Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile.

c- Préciser le rôle du pont salin.

1/ Schéma de la pile. $Co | Co^{2+} (C mol \cdot L^{-1}) || Ni^{2+} (C') | Ni$



b/ Reaction associée :



c/ Fermeture du circuit
- Assure l'électroneutralité des 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 borne (+) : $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ (réduction)

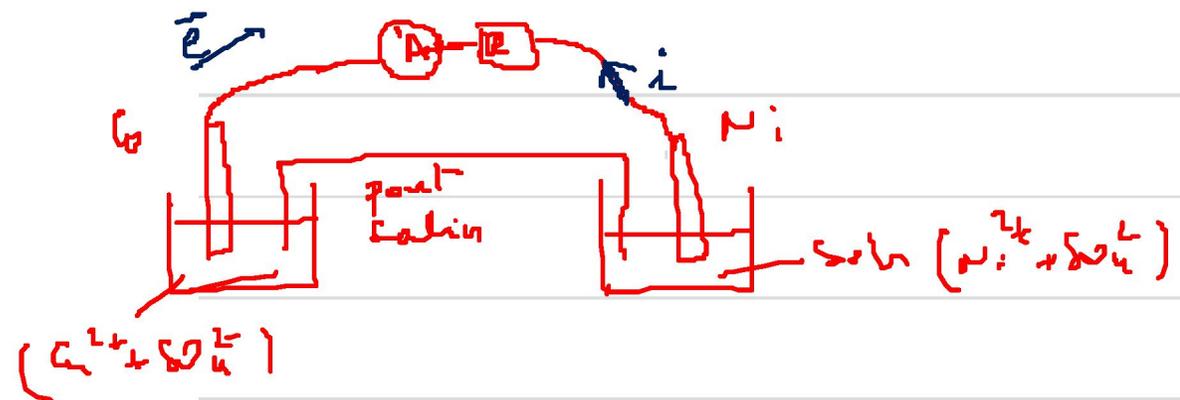
Co borne (-) : $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$ (oxydation)

Réaction 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





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

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

2) π typ 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.

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

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

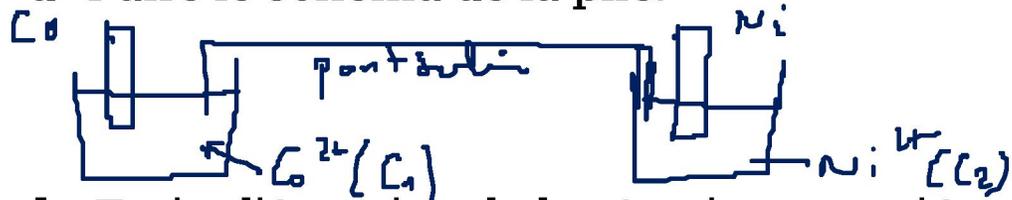
Donc Co est plus réducteur que Ni.



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° et du rapport $\frac{C_1}{C_2}$.

c)

$$E_i = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

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



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 π la fonction des concentrations de l'équation associée à la pile.

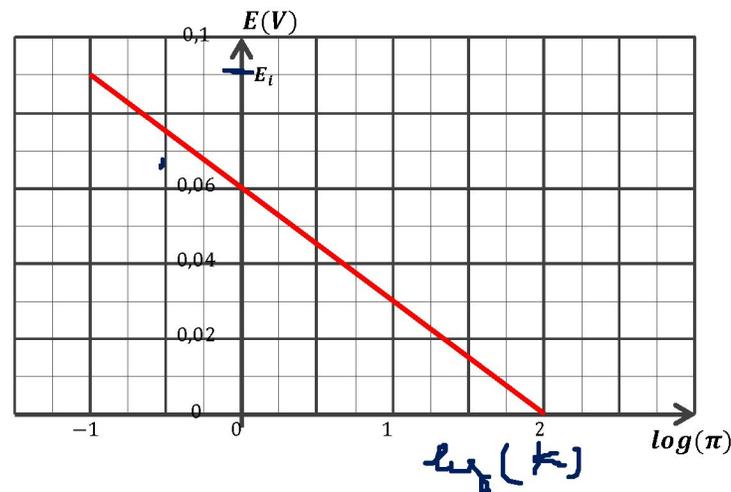
a- Montrer à partir de la courbe que la constante d'équilibre K de la réaction associée à la pile est $K=100$.

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

b- Déterminer par deux méthodes la f.e.m normale E° de la pile.

1^{ère} méthode : à l'équilibre : $E=0 \Rightarrow E^\circ - 0,03 \log K$

$$\Rightarrow E^\circ = 0,03 \log K = 0,03 \log 100$$
$$E^\circ = 0,03 \times 2 \Rightarrow \boxed{E^\circ = 0,06 \text{ V}}$$



2^{ème} méthode $E = E^\circ - 0,03 \log \pi$

Graphique E° ordonné à l'origine.

$$\underline{E^\circ = 0,06 \text{ V}}$$



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

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

\Rightarrow Co est plus réducteur que Ni

$$\underline{\text{d4}} \quad E^{\circ} = E^{\circ}_{D} - E^{\circ}_{G} = E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} - E^{\circ}_{Co^{2+}/Co} > 0$$

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

donc Co est plus réducteur que Ni



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) $E_i > 0 \Leftrightarrow E_D - E_G > 0 \Rightarrow E_D > E_G$
 \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 Δt 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 $\rightarrow E = 0V$

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

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

$$\Rightarrow \frac{C'_1}{C'_2} = 10^{\frac{E^0}{0,03}} \Rightarrow C'_2 = \frac{C'_1}{10^{\frac{E^0}{0,03}}} = \frac{0,49}{10^2}$$

$C'_2 = 0,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

4) $E_{\text{equilibre}} \Rightarrow \overline{V} = K = \frac{C'_1}{C'_2}$

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



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° . Calculer C_1 et C_2 .

Eq. chimique



Etat du système	Avant l'addition	Concentration molaire (mol.l ⁻¹)	
Initial	0	C_2	C_1
Intermédiaire	y	$C_2 - y$	$C_1 + y$
Final	y_f	$C_2 - y_f$ $= C_2$	$C_1 + y_f$ $= C_1$

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

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

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

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

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

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



$$\rightarrow C_1 = C_2$$

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

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

$$C_1 + C_2 = C_1' + C_2' = 0,49 + 0,49 \cdot 10^{-2} \\ = 0,495$$

$$\begin{cases} C_1 = 0,1 C_2 \\ C_1 + C_2 = 0,495 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_1 = 0,1 C_2 \\ 0,1 C_2 + C_2 = 0,495 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_1 = 0,4515 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ C_2 = 0,47 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$



c- Calculer la variation de masse de l'électrode de cobalt pendant la durée Δt .

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

$$C_1' = C_1 + \gamma \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{\Delta m}{V}$$

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

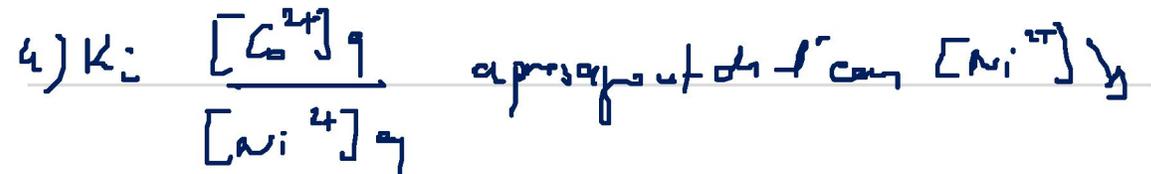
$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M} = V(C_1' - C_1)$$

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

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

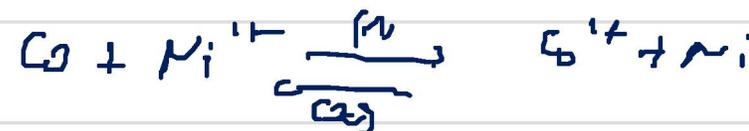
$$= 59 \times 0,05 (0,49 - 0,4516)$$

$$\Delta m = 1,131 \text{ g}$$



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

\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 :

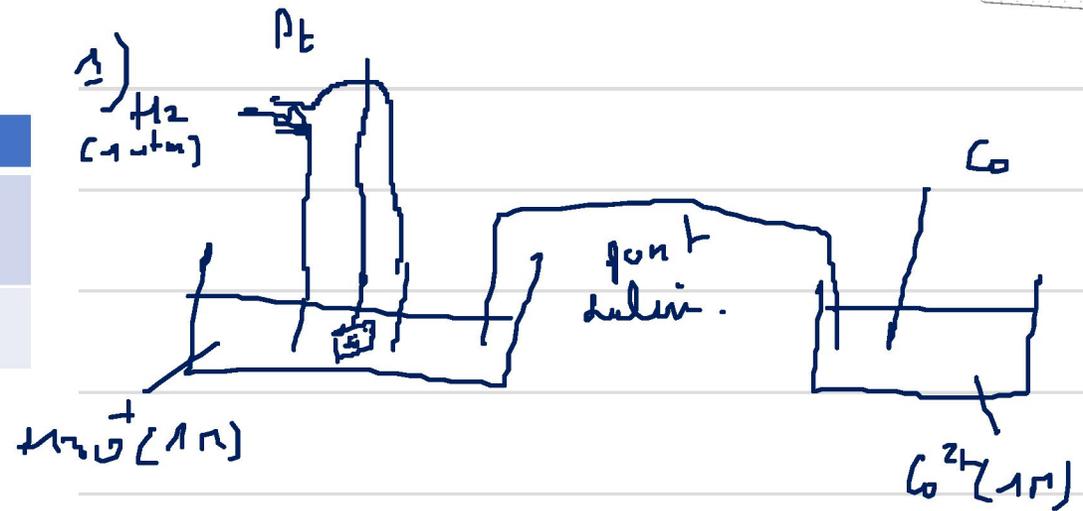
Pile	Symbole	f.e.m
P_1	$Pt H_2(P=1atm) H_3O^+(1mol.L^{-1}) Co^{2+}(1mol.L^{-1}) Co$	$E_1 = -0.28V$
P_2	$Co Co^{2+}(0,1mol.L^{-1}) Ni^{2+}(0,1mol.L^{-1}) Ni$	$E_2 = 0.02V$

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 hydrogène (E.N.H).

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





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 P₂ : $\pi = 1$

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

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

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

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