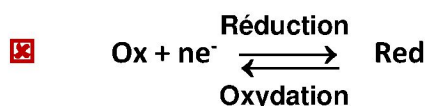
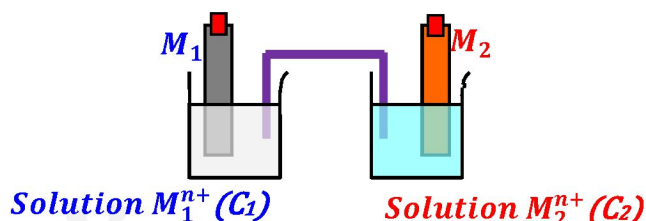


Rappels :

- ☒ **Oxydant** : C'est une entité chimique capable de capter un ou plusieurs électrons au cours d'une transformation chimique.
- ☒ **Réducteur** : C'est une entité chimique capable de libérer un ou plusieurs électrons au cours d'une transformation chimique.
- ☒ **Oxydation** : C'est une réaction chimique au cours de laquelle il y a perte d'électrons.
- ☒ **Reduction** : C'est une réaction chimique au cours de laquelle il y a gain d'électrons.



- ☒ Schéma de la pile :



- ☒ Symbole de la pile : $M_1 | M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$
- ☒ Réaction associée : $M_1 + M_2^{n+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_2$
- ☒ Fonction de concentration relative à l'équation associé : $\pi = \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$
- ☒ f.é.m : $E = V_{b_D} - V_{b_G} = V_{b_{M_2}} - V_{b_{M_1}}$

A 25°C, $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \cdot \log \pi$: **Loi de Nernst.**

Avec E° : f.é.m. standard de la pile.

n : c'est le nombre d'électron mise en jeu dans l'équation associé à la pile.

- ☒ Si $E > 0$: le sens direct est spontané.
- ☒ Si $E < 0$: le sens indirect est spontané.
- ☒ Si $E = 0$: équilibre dynamique, la pile est épuisée.
- ☒ A l'équilibre dynamique $\pi = K$ et la f.é.m. $E = 0V$.

D'après la relation de Nernst : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \cdot \log \pi_{\text{équilibre}} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \cdot \log K = 0$

$$\Rightarrow \log K = \frac{n \cdot E^\circ}{0,06} \text{ d'où } K = 10^{\frac{n \cdot E^\circ}{0,06}}$$

- ☒ Le pont salin assure :

- la fermeture du circuit électrique.
- la neutralité électrique des solutions.
- Empêcher le mélange des deux solutions.

- ☒ Si $K > 1$ alors $E^\circ = \frac{0,06 \cdot \log K}{n} > 0$,

- M_1 est un **réducteur** plus fort que M_2 .
- M_2^{n+} est un **oxydant** plus fort que M_1^{n+} .



☒ Si $K < 1$ alors $E^\circ < 0$,

➤ M_1 est un réducteur plus faible que M_2 .

➤ M_2^{n+} est un oxydant plus faible que M_1^{n+} .

☒ Si $K = 1$ alors $E^\circ = 0$, équilibre chimique : pas de réaction.

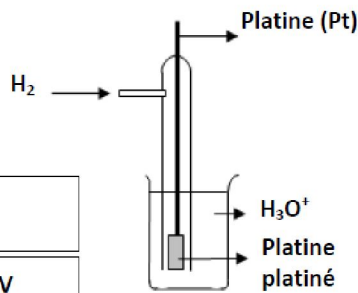
☒

Electrode normale
à hydrogène : (E.N.H)

Caractéristiques

$$[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$P(H_2) = 1 \text{ atm et } E_{H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ V}$$



☒ Le couple Ox/Red qui possède $E_{ox/red}^\circ$ la plus grande présente l'entité la plus oxydante et l'entité la moins réductrice.

☒ Soit à comparer le couple redox Ox_i/Red_i au couple de référence H_3O^+/H_2 . L'équation chimique associée à la pile :



Soit K_i la constante d'équilibre relative : $E_{ox_i/red_i}^\circ = \frac{0,06}{n} \cdot \log K_i$

☒ Si $E_{ox_i/red_i}^\circ > 0$ ($K_i > 1$)

✓ Ox_i est un oxydant plus fort que H_3O^+ .

✓ Red_i est réducteur plus faible que H_2 .

☒ Si $E_{ox_i/red_i}^\circ < 0$ ($K_i < 1$)

✓ Ox_i est un oxydant plus faible que H_3O^+ .

✓ Red_i est réducteur plus fort que H_2 .

☒ Si un métal M n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, alors il est moins réducteur que l'hydrogène H_2 donc pas de réaction. Dans ce cas $E_{M^{n+}/M}^\circ > E_{H_3O^+/H_2}^\circ = 0$

☒ Si un métal M est attaqué par l'acide chlorhydrique, alors il est plus réducteur que l'hydrogène H_2 donc réaction entre le métal et l'acide. Dans ce cas $E_{M^{n+}/M}^\circ < E_{H_3O^+/H_2}^\circ = 0$



Exercice n°1

On dissout une masse (m) de sulfate de cobalt (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 (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- La mesure de la fem de cette pile donne la valeur $E=0,017\text{V}$.

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

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

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

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

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

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

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 $M(\text{O})=16\text{g.mol}^{-1}$.

Exercice n°2

A/ On réalise à 25°C la pile électrochimique suivante : $\text{Co} | \text{Co}^{2+}(C_1) || \text{Ni}^{2+}(C_2) | \text{Ni}$.

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 $\frac{C_1}{C_2}$.

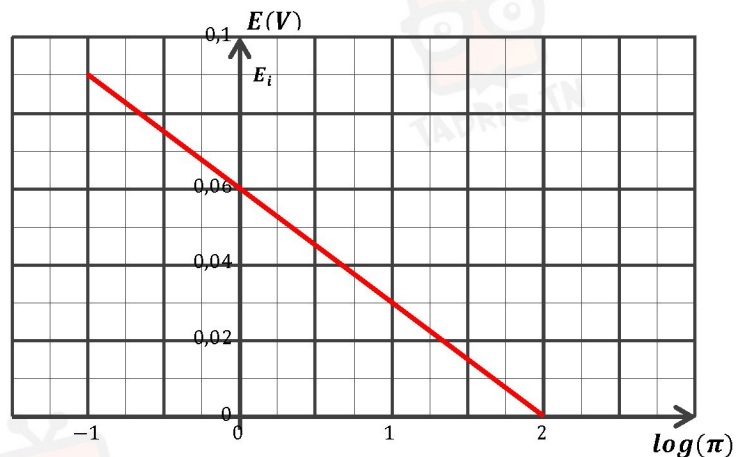
2- On laisse la pile débiter du courant dans un circuit extérieur. La courbe ci-dessous représente la variation de la f.e.m E de la pile en fonction de $\log(\pi)$ avec π la fonction des concentrations de l'équation associée à la pile.

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

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

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

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.



3- Après une durée Δt suffisamment longue, la f.e.m s'annule et la concentration molaire des ions Co^{2+} devient $C'_1=[\text{Co}^{2+}]=0,49 \text{ mol.L}^{-1}$.

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

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 .



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

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

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

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 f.e.m E_1 .

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

Exercice n°3

On réalise à 25°C la pile électrochimique formée par les couples redox Cu^{2+}/Cu (placé à droite) et Fe^{2+}/Fe (placé à gauche). Chaque demi-pile contient un volume $V=100\text{mL}$ de solution de concentration initial en cations métalliques $\text{Co}=0,1\text{mol.L}^{-1}$.

1- Donner le symbole de cette pile et écrire l'équation chimique associée.

2- a- Montrer que la fem initiale de la pile est $E_i=0,78\text{V}$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K de l'équation chimique associée à cette pile.

b- Comparer le pouvoir réducteur des deux couples redox utilisés.

c- Ecrire en justifiant l'équation de la réaction de la réaction spontanée qui se déroule dans la pile quand elle débite un courant dans un circuit extérieur.

3- Au cours du fonctionnement de la pile on constate que pendant une durée Δt , la fem de la pile prend une valeur $E < 0,78\text{V}$ et la quantité de matière de cuivre formé est $n(\text{Cu})_{\text{formé}}=7,5 \cdot 10^{-4}\text{mol}$.

a- Calculer la variation de masse des électrodes, en précisant pour chacune s'il s'agit d'une augmentation ou d'une diminution de masse.

b- Déterminer les concentrations en ions Fe^{2+} et en ions Cu^{2+} . Calculer alors la nouvelle valeur E de la fem de la pile.

Données :

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$; $M(\text{Fe})=55,8\text{g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Cu})=63,5\text{g.mol}^{-1}$.

