

Série n°1

Les piles électrochimiques

Profs : Abdelmoula  
et ZribiI) On considère la pile (P<sub>1</sub>) symbolisée par :de f.e.m  $E_1 = -0,28\text{V}$ .

- 1) Donner le schéma de cette pile.
- 2) Ecrire l'équation chimique qui lui est associée.
- 3) Définir le potentiel standard d'un couple redox.  
En déduire celui du couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ .
- 4) Comparer les pouvoirs réducteurs des couples mis en jeu.

II) On réalise la pile (P<sub>2</sub>) symbolisée par :de f.e.m initiale  $E_2 = 0,09\text{V}$ .

- 1) Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
- 2) a) Définir la f.e.m d'une pile.  
b) Donner son expression pour la pile (P<sub>2</sub>) en fonction de  $[\text{Ni}^{2+}]$ ,  $[\text{Pb}^{2+}]$  et la f.e.m standard  $E^0$  de cette pile.  
c) Calculer  $E^0$  et en déduire le potentiel standard du couple  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ .
- 3) On laisse la pile débiter dans un conducteur ohmique à partir de la date  $t_0 = 0$ .
  - a) Ecrire les équations des demi-réactions aux électrodes. En déduire l'équation bilan de la réaction spontanée.
  - b) A la date  $t_1$ , la concentration  $C_2' = [\text{Pb}^{2+}]_{t_1} = 9,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
Calculer  $C_1' = [\text{Ni}^{2+}]_{t_1}$ . En déduire la f.e.m de la pile à cet instant sachant que les deux solutions contenues dans les deux compartiments ont le même volume  $V = 0,1\text{L}$ .
  - c) Calculer la variation de la masse de l'électrode de plomb entre  $t_0$  et  $t_1$ .  
( $M(\text{Pb}) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- 4) Après une durée de fonctionnement assez longue, l'intensité du courant s'annule.
  - a) Interpréter ce résultat et calculer le rapport  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}]$  correspondant.
  - b) Comparer par deux méthodes différentes les pouvoirs oxydants des deux couples redox mis en jeu.

Série n°2

## Les piles électrochimiques

Prof : Abdelmoula  
et Zribi

A) On réalise à 25°C la pile électrochimique de symbole :



1) a) Faire un schéma clair de la pile.

b) Ecrire l'équation de la réaction qui lui est associée.

c) Donner l'expression de la f.e.m initiale  $E_i$  ( $t = 0s$ ) de la pile en fonction de la f.e.m normale  $E^\circ$  et du rapport des concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .2) On laisse la pile débiter du courant dans un circuit extérieur, on étudie la variation de la f.e.m de la pile en fonction de  $\log \pi$ . ( $\pi$  étant la fonction des concentrations de l'équation associée à la pile). On obtient la courbe :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  $E^\circ$  de la pile.

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

d) \* Déterminer graphiquement la f.e.m initiale de la pile.

\* Déduire la polarité de la pile, le sens du courant, le sens du mouvement des électrons et l'équation de la réaction spontanée.

3) Après une durée  $\Delta t$  la f.e.m s'annule. La concentration molaire des ions  $\text{Co}^{2+}$  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 un 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  $C_1/C_2$  en fonction de  $E_i$  et  $E^\circ$ . Calculer  $C_1$  et  $C_2$ .c) Calculer la variation de masse de l'électrode de cobalt pendant la durée  $\Delta t$ .On donne  $M(\text{Co}) = 59 \text{ g.mol}^{-1}$ ; le volume des deux solutions  $V = 50 \text{ mL}$ .

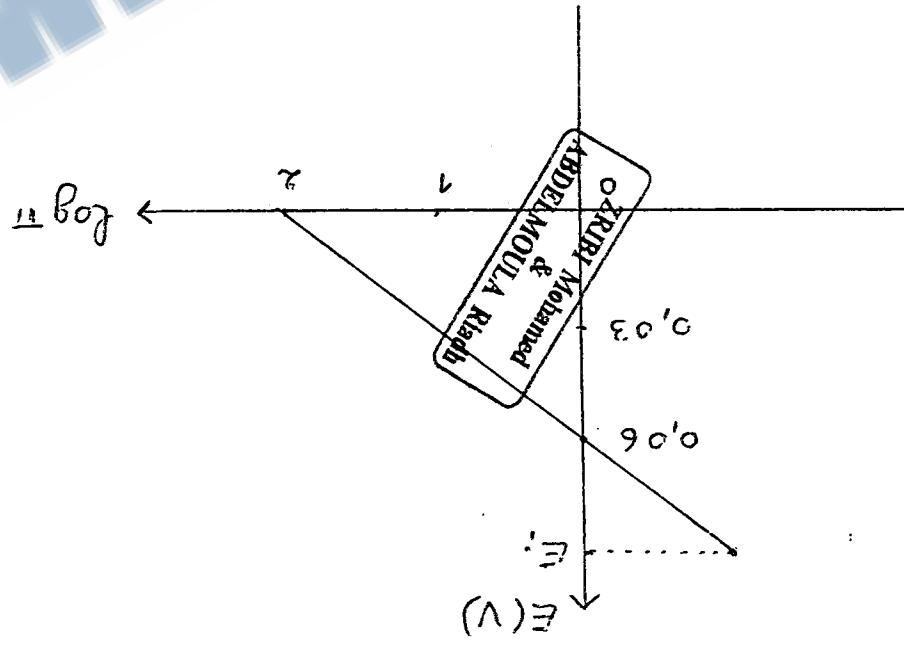
4) L'équilibre étant établi on ajoute de l'eau dans la demi pile de droite. Dans quel sens évolue la réaction ? Justifier de deux manières la réponse.

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

Pile	Symbol	f.e.m
$P_1$	$\text{Pt} \mid \text{H}_2, \text{P}(\text{H}_2 = 1 \text{ atm}) \mid \text{H}_3\text{O}^+(1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Co}^{2+}(1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Co}$	$E_1 = -0,29 \text{ V}$
$P_2$	$\text{Co} \mid \text{Co}^{2+}(0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Ni}^{2+}(0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Ni}$	$E_2 = 0,06 \text{ V}$

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 normal d'électrode d'un couple redox et calculer  $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$ .

www.BAC.org.tn



Série n°3

Les piles électrochimiques

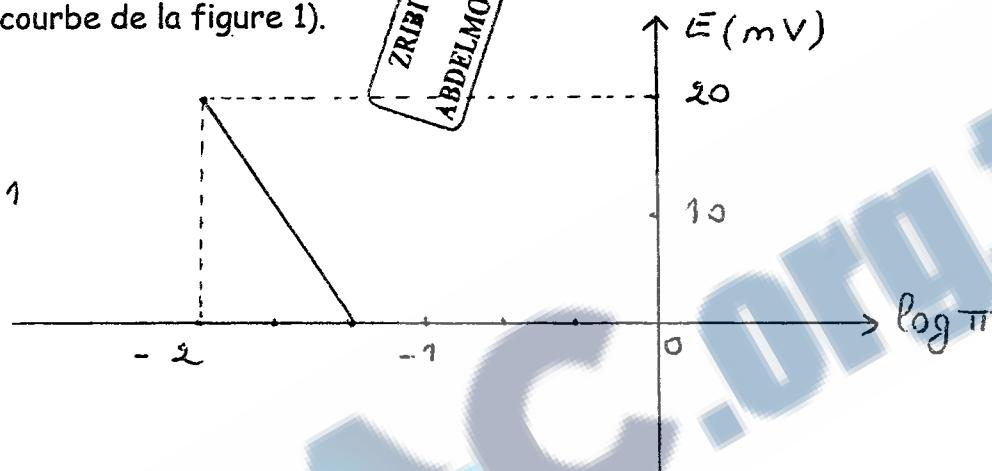
Profs : Abdelmoula  
et Zribi

On considère une pile :

avec  $M_1$  et  $M_2$  deux métaux de même valence  $n$ .La f.e.m normale de cette pile est  $E^\circ$ .

- 1) Ecrire l'équation associée à cette pile.
- 2) Donner l'expression théorique de la f.e.m de cette pile en fonction de  $C_1$  et  $C_2$ .
- 3) On ferme le circuit de cette pile et on suit la variation de  $E$  en fonction de  $\log \pi$  (courbe de la figure 1).

Fig. 1



- a) Quelle est l'équation de cette courbe ?
  - b) Déterminer les valeurs de  $n$  et de  $E^\circ$ .
  - c) Comparer les pouvoirs réducteurs des deux métaux.
  - d) Lequel des deux métaux est le pôle positif de la pile ?
  - e) Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile et calculer sa constante d'équilibre.
  - f) Quel est le rôle du pont salin ?
  - 4) Pour déterminer  $C_1$  et  $C_2$  on mesure la concentration des ions  $M_1^{n+}$  lorsque la pile ne débite plus de courant. On trouve  $C_1' = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
    - a) Calculer la concentration  $C_2'$  des ions  $M_2^{n+}$  à l'équilibre sachant que les deux solutions sont de même volume supposé constant.
    - b) Déterminer  $C_1$  et  $C_2$ .
  - 5) On donne les potentiels normaux de quelques couples redox.  
(voir tableau ci-dessous)
- Déduire en le justifiant les couples  $M_1^{n+}/Mn$  et  $M_2^{n+}/Mn$ .

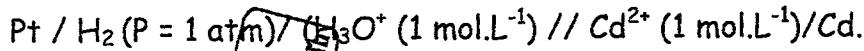
Couple	$Cu^+/Cu$	$Cu^{2+}/Cu$	$Fe^{2+}/Fe$	$Ag^+/Ag$	$Cd^{2+}/Cd$	$Zn^{2+}/Zn$
$E^\circ_{OX/RED}$	+ 0,52	+ 0,34	- 0,44	+ 0,80	- 0,40	- 0,76

Série n° 4

## Les Piles électrochimiques

Prof : Abdelmoula  
et Zribi

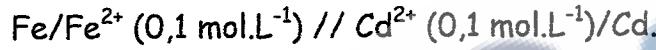
1) On réalise la pile :



Sa force électromotrice standard vaut - 0,4V.

- Schématiser la pile avec toutes les indications utiles et préciser sa polarité.
- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
- Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple redox et donner la valeur du celui de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ .

2) On considère maintenant la pile :



L'électrode de cadmium Cd est le pôle positif de cette pile.

- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
- Ecrire les demi-équations d'oxydation et de réduction, en déduire l'équation de la réaction spontanée.
- On laisse la pile débiter du courant. Discuter comment évoluent les concentrations des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ .

3) A l'équilibre dynamique la concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$  est :

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système relative en nombre de mol, et déterminer alors la concentration en ion  $\text{Fe}^{2+}$  à l'équilibre. (Les solutions dans les deux compartiments ont le même volume).
- En déduire la constante d'équilibre relative à l'équation associée et la f.e.m. normale de cette pile.
- Calculer le potentiel standard d'électrode du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .
- A l'équilibre dynamique, on dissout quelques cristaux de sulfate de ferII dans le compartiment de gauche. Quel est l'effet de dissolution sur la f.e.m de la pile ? Justifier la réponse.

Série n° 5

## Les Piles électrochimiques

Profs : Abdelmoula  
et Zribi

On donne les potentiels normaux de certains couples redox

Couple	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$
$E^\circ_{\text{ox/Red}} (\text{V})$	-0,14	-0,76	-0,23

$$\text{Fe} = 56 \quad \text{Zn} = 65,5 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$$

A- On considère la pile symbolisée par  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) // \text{Zn}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1})/\text{Zn}$   
Le voltmètre branché aux bornes de la pile indique une fem  $E = -0,35\text{V}$ .

- 1) a) Donner le schéma de cette pile et préciser ces pôles.  
b) Ecrire l'équation associée de cette pile et calculer sa fem normale.
- 2) a) Quelle est la valeur du potentiel normal du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .  
b) Donner avec toutes les indications utiles le schéma du dispositif qui permet de mesurer ce potentiel.
- 3) Cette pile débite pendant quelques heures. La masse de l'électrode de zinc a varié de 1,31g.  
a) Ecrire l'équation de la demi réaction qui se produit dans chaque compartiment. En déduire la réaction qui se produit dans la pile quand elle débite du courant.  
b) Quelle est la variation de masse de l'électrode du fer pendant la même durée.  
c) Comment varie la fem de la pile au cours de son fonctionnement ? Vers quelle limite tend-elle.

B- On considère la réaction :  $\text{Ni}_{(\text{sd})} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Sn}_{(\text{sd})}$ .

- 1) Donner le symbole de la pile associée à cette équation.
- 2) Dans les conditions normales, déterminer :
  - a) L'équation de la réaction spontanée quand la pile débite un courant.
  - b) La constante d'équilibre  $K$  relative à cette réaction.
- 3) Quand la pile ne débite plus du courant électrique, on dilue 10 fois la solution de la demi pile droite.
  - a) Calculer la nouvelle valeur de la fem de la pile et préciser ces polarités.
  - b) Quelle est la réaction possible spontanément.

## Série n°6

## Piles électrochimiques

Prof : Abdelmoula  
et ZribiI) A) On réalise les deux piles  $P_1$  et  $P_2$  suivantes :

- \*  $P_1$  : formée par l'électrode normale à hydrogène, placé à gauche et le couple  $Co^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) / Co$  placé à droite, sa force électromotrice  $E_1^\circ = -0,28 \text{ V}$ .
- \*  $P_2$  : formée par l'électrode normale à hydrogène, placé à gauche et le couple  $Ni^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) / Ni$  placé à droite, sa force électromotrice  $E_2^\circ = -0,23 \text{ V}$ .

- 1) Faire un schéma, avec toutes les précisions nécessaires, de la pile  $P_1$ .
- 2) Donner la signification de chaque force électromotrice.
- 3) Comparer le pouvoir réducteur des trois couples redox mis en jeu dans ces piles.

B) On réalise la pile  $P_3$  qui a pour symbole :

1) Ecrire l'équation chimique associé à cette pile.

2) Calculer la f.e.m initiale de  $P_3$ .

En déduire la polarité de la pile et l'équation de la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite un courant dans un circuit extérieur.

3) a) Comment varie la f.e.m de la pile au cours de son fonctionnement ?

Expliquer.

b) Déterminer les concentrations molaires de  $[Co^{2+}]$  et  $[Ni^{2+}]$  à l'équilibre.

On suppose que les solutions ont le même volume.

c) Déterminer la variation de la masse de la plaque de Ni.

$(V = 0,2L \text{ et } M(Ni) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1})$  et tracer la courbe  $E = f(\log(\pi))$ .

4) On maintient constante  $[Co^{2+}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et on fait varier  $[Ni^{2+}] = x$ .a) Exprimer  $E$  en fonction de  $x$ .b) Préciser la valeur de  $x$  à partir de laquelle  $E$  change de signe.c) Tracer la courbe  $E = f(\log x)$ .II) On réalise la pile faisant intervenir les couples  $Pb^{2+}/Pb$  à droite et le couple  $Sn^{2+}/Sn$  à gauche.

1) Donner le symbole de la pile.

2) Représenter le schéma de la pile.

3) Ecrire l'équation chimique associée à cette pile et préciser le rôle du pont salin.

4) Sachant que la constante d'équilibre relative à l'équation associée est  $K = 2,15$ .

a) Etablir la relation entre la f.e.m normale  $E^\circ$  de la pile et la constante d'équilibre  $K$ . Calculer alors  $E^\circ$ .

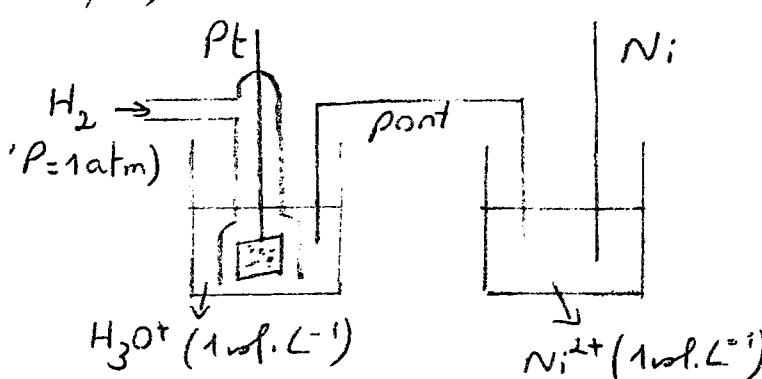
b) Comparer les pouvoirs réducteurs des couples  $Pb^{2+}/Pb$  et  $Sn^{2+}/Sn$ .

5) On donne  $[Pb^{2+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Sn^{2+}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

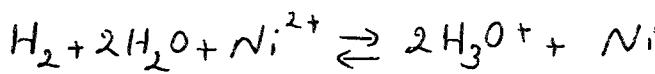
Déterminer de deux manières le sens de la réaction spontanée.

## Série(1)

## I) 1)



2) Eq°. chimique associé :



3) Le potentiel standard d'un couple redox est la f.e.m. d'une pile constituée par l'E.N.H placé à gauche et la demi-pile contenant le couple  $OX/Red$  placée à droite tq.  $[OX] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

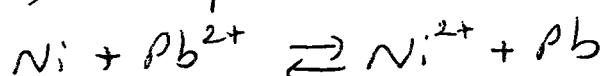
$$\underline{E^{\circ} Ni^{2+}/Ni} = -0,28 \text{ V}$$

$$4) E_1 = E^{\circ} Ni^{2+}/Ni - E^{\circ} H_3O^+/H_2 < 0$$

$$\Rightarrow E^{\circ} Ni^{2+}/Ni < E^{\circ} H_3O^+/H_2 = 0 \Rightarrow$$

$Ni^{2+}/Ni$  est plus réducteur que  $H_3O^+/H_2$ .

II) 1) Eq°. chimique associé :



2) a) La f.e.m. d'une pile est la différence entre le potentiel de la borne de droite et celui de la borne de gauche, en circuit ouvert.

## Les piles électrochimiques

$$E = V_D - V_G$$

$$b) E = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{[Ni^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$$

$$c) E_2 = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{1}{10^{-2}} \Rightarrow$$

$$E_2 = E^{\circ} - 0,06 = 0,09 \Rightarrow$$

$$\underline{E^{\circ} = 0,15 \text{ V}}$$

$$d) E^{\circ} = E^{\circ} Pb^{2+}/Pb - E^{\circ} Ni^{2+}/Ni \Rightarrow$$

$$E^{\circ} Pb^{2+}/Pb = E^{\circ} + E^{\circ} Ni^{2+}/Ni$$

$$\underline{E^{\circ} Pb^{2+}/Pb = -0,13 \text{ V}}$$

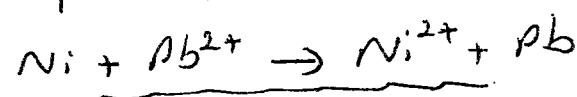
$$3) a) E_2 = V_{Pb} - V_{Ni} > 0 \Rightarrow$$

Pb est le pôle (+) de la pile et Ni est son pôle (-)  $\Rightarrow$  le courant circule de Pb  $\rightarrow$  Ni et les  $e^-$  circulent de Ni  $\rightarrow$  Pb.

Ni  $\rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$  : oxydation

$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$  : réduction

Eq°. bilan de la R° spontanée :



$$b) c'_1 + c'_2 = C_1 + C_2 \Rightarrow$$

$$c'_1 = C_1 + C_2 - c'_2$$

$$c'_1 = \underline{1,00082 \text{ mol.L}^{-1}} = [Ni^{2+}]_{t_1}$$

$$E(t_1) = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{[Ni^{2+}]_{t_1}}{[Pb^{2+}]_{t_1}}$$

$$E(t_1) = 0,15 - 0,03 \log \frac{1,00082}{9,18 \cdot 10^{-3}}$$

$$\underline{E(t_1) = 0,089 \text{ V}}$$

g)  $(Ni^{2+})_{t_1} = (Ni^{2+})_i + y \Rightarrow$   
 $y = 1,00082 - 1 = \underline{8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$   
 $\Delta m_{pb} = m_{pb_f} - m_{pb_i} > 0 \text{ car}$   
 $m_{pb} \uparrow$

$\Delta m_{pb} = \Delta n \cdot M_{pb}$   
 variation de nombre de moles

or  $\Delta n = y \cdot V \Rightarrow \Delta m_{pb} = y \cdot V \cdot M_{pb}$

$\Delta m_{pb} = 8,2 \cdot 10^{-4} \times 0,1 \times 206$

$\Delta m_{pb} = 1,69 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

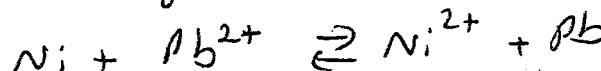
4) a) Après une durée assez longue de fonctionnement, le système chimique atteint son état d'équilibre dynamique, donc la flem de la pile s'annule et la pile cesse de débiter un courant.

$$\frac{[Ni^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = K = 10 \frac{E^\circ}{0,03}$$

$$K = 10 \frac{0,15}{0,03}$$

$$\underline{K = 10^5}$$

b)  $E^\circ$  chimique associée à la pile :



\* 1<sup>er</sup> méthode :

$K > 1 \Rightarrow$  le pouvoir oxydant du couple  $Pb^{2+}/Pb$  est supérieur à celui du couple  $Ni^{2+}/Ni$

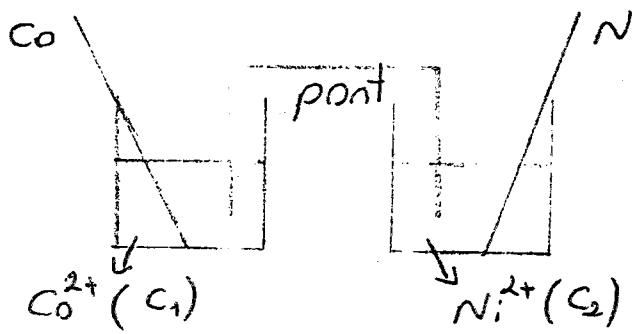
\* 2<sup>me</sup> méthode :

$E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} > E^\circ_{Ni^{2+}/Ni} \Rightarrow$   
 $Pb^{2+}/Pb$  est plus oxydant que  $Ni^{2+}/Ni$

## Série (2)

## Les piles électrochimiques

A) 1) a)

b)  $E^\circ$  chimique associé :

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

2) a) À l'équilibre :  $E = 0$  et

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

$$0 = E^\circ - 0,03 \log K$$

d'après la courbe :

$$si \log \pi = \log K \text{ alors } E = 0$$

$$\Rightarrow \log K = 2 \Rightarrow K = 10^2$$

b) \*) D'après la courbe :

$$E^\circ = 0,06 \text{ V (ordonnée à l'origine)}$$

$$*) 0 = E^\circ - 0,03 \log K \Rightarrow$$

$$E^\circ = 0,03 \log 10^2 \Rightarrow E^\circ = 0,06 \text{ V}$$

$$y E^\circ = E^\circ_{Ni^{2+}/Ni} - E^\circ_{Co^{2+}/Co} > 0$$

$$\Rightarrow E^\circ_{Co^{2+}/Co} < E^\circ_{Ni^{2+}/Ni}$$

donc  $Co^{2+}/Co$  est plus réducteur que  $Ni^{2+}/Ni$ .

ou bien :  $K = 100 > 1$   
 d'après l'éq° chimique associé à la pile,  $Co$  est plus réducteur que  $Ni$ .

d) \*) Graphiquement :  $E_i = 0,05 \text{ V}$ 

$$*) E_i = V_{Ni} - V_{Co} > 0 \Rightarrow$$

$Ni$  est le pôle (+) de la pile et  $Co$  est son pôle (-).

Le courant circule de  $Ni \rightarrow Co$   
 donc les e- circulent de  $Co \rightarrow Ni$



$$\Rightarrow Co + Ni^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Ni$$

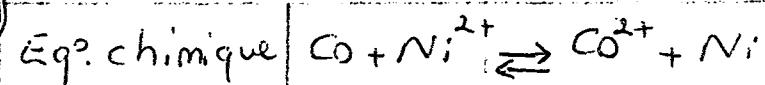
est l'éq° de la réact° spontanée

3) a)  $E = 0 \Rightarrow$  état d'éq°  $\Rightarrow$ 

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

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

b) \*)



Etat du sys.	Avanc. Volumiq.	Concentrat° molaires
--------------	-----------------	----------------------

initial	0	$C_2$	$C_1$
interm.	$y$	$C_2 - y$	$C_1 + y$
final	$y_F$	$\frac{C_2 - y_F}{C'_2} = \frac{C_1 + y_F}{C'_1}$	

$$*) C'_1 + C'_2 = (C_1 + y_F) + (C_2 - y_F)$$

$$\Rightarrow C'_1 + C'_2 = C_1 + C_2 = \text{constante à}$$

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

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

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

$$\frac{C_1}{C_2} = 10^{\frac{0,06 - 0,09}{0,03}} ; \frac{C_1}{C_2} = 0,1$$

$$\Rightarrow C_1 = 0,1 C_2 \quad (1)$$

$$\text{or } C_1 + C_2 = C'_1 + C'_2 \Rightarrow$$

$$C_1 + C_2 = 0,495 \text{ mol.L}^{-1} \quad (2)$$

d'après (1) et (2) :

$$0,1 C_2 + C_2 = 0,495 = 1,1 C_2 \Rightarrow$$

$$C_2 = 0,45 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow C_1 = 0,045 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$q) \Delta m = \Delta n \cdot M_{\text{Co}}$$

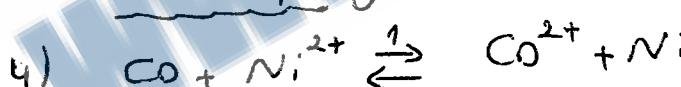
$$\text{or } \Delta n = y_F \cdot V \quad \text{avec :}$$

$$C'_2 = C_2 - y_F \Rightarrow y_F = C_2 - C'_2$$

$$y_F = 0,45 - 0,49 \cdot 10^{-2} = 0,445 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Delta m = 0,445 \times 5 \cdot 10^{-2} \times 59$$

$$\underline{\Delta m = 1,31 \text{ g}}$$



$$*) \Pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

qd on ajoute de l'eau ds le compartiment de droite,  $[\text{Ni}^{2+}]$

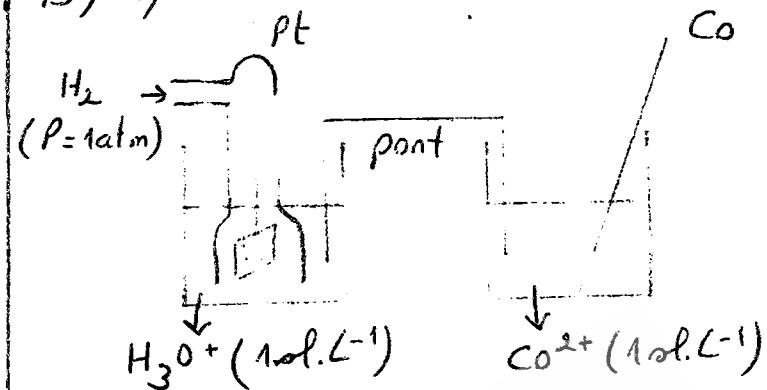
$\Rightarrow \Pi \uparrow \Rightarrow \Pi > K \Rightarrow$  la réaction évolue ds le sens inverse (2).

$$*) E = E^\circ - 0,03 \log \Pi$$

l'ajout de l'eau fait augmenter  $\Pi$

donc l'act° inverse (2) a lieu spontanément.

B) 1) Pile  $P_1$ :



2) \*) La demi-pile de gauche de  $P_1$  est la demi-pile normale (standard) à hydrogène (E.N.H)

$$*) E_1 = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ = -0,29 \text{ V}$$

3) \*) Le potentiel normal d'électrode d'un couple redox (Ox/Red) est la f.e.m. d'une pile constituée par E.N.H placé à gauche et la demi-pile, placé à droite, contenant le couple Ox/Red tq.  $[\text{Ox}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour la pile  $P_1$ :

$$E_2 = E_2^\circ \text{ car } \Pi = 1$$

$$E_2^\circ = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ$$

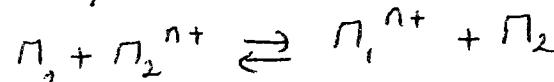
$$\Rightarrow E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = E_2^\circ + E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = 0,06 - 0,29$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = -0,23 \text{ V}$$

Série (3)

1) Eq° chimique associé à la pile:



$$2) E = E^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$

3) a) Eq° de la courbe :

$$E = b + a \log \pi$$

$$a = \frac{0 - 0,02}{-\frac{4}{3} + 2} = -0,03$$

Pour  $\log \pi = -2$ ,  $E = 0,02 \text{ V} \Rightarrow$ 

$$0,02 = b - 0,03(-2) \Rightarrow$$

$$b = 0,02 - 0,06 = -0,04 \text{ V}$$

$$\text{d'où: } E = -0,04 - 0,03 \log \pi$$

b) Par identification avec l'expression théorique de  $E$ 

on obtient :

$$n=2 \text{ et } E^{\circ} = -0,04 \text{ V}$$

$$3) E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Ni}_2^{n+}/\text{Ni}_2} - E^{\circ}_{\text{Ni}_1^{n+}/\text{Ni}_1} < 0$$

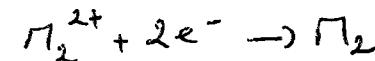
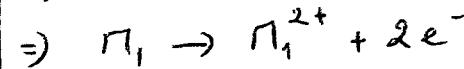
$$\Rightarrow E^{\circ}_{\text{Ni}_2^{n+}/\text{Ni}_2} < E^{\circ}_{\text{Ni}_1^{n+}/\text{Ni}_1} \Rightarrow$$

$\text{Ni}_2^{n+}/\text{Ni}_2$  est plus réducteur que  $\text{Ni}_1^{n+}/\text{Ni}_1$

$$4) E = V_{\text{Ni}_2} - V_{\text{Ni}_1} > 0 \Rightarrow$$

$\text{Ni}_2$  est le pôle positif de la pile.

Les piles électrochimiques

c) les  $e^-$  suivent de  $\text{Ni}_1 \rightarrow \text{Ni}_2$ 

d'où  $\text{Ni}_1 + \text{Ni}_2^{2+} \rightarrow \text{Ni}_1^{2+} + \text{Ni}_2$   
est l'éq° de la réact° spontanée.

A l'éq°:  $\bar{E} = 0$  et  $\bar{\pi} = K$ Graphiquement:  $\log K = -\frac{4}{3} \Rightarrow$ 

$$K = 10^{-\frac{4}{3}} ; \underline{K = 0,046}$$

f) Rôles du pont salin :

-) Il assure la fermeture du circuit.

-) Il assure l'électroneutralité électrique des deux solutions par déplacement des ions.

4) a) A l'éq°:  $\pi = K = \frac{C_1'}{C_2'}$ 

$$\Rightarrow C_2' = \frac{C_1'}{K} = \frac{2,24 \cdot 10^{-2}}{4,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\underline{C_2' = 0,487 \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

$$\log \frac{C_1}{C_2} = \frac{E^{\circ} - E_i}{0,03} = \frac{-0,04 - 0,02}{0,03}$$

$$\log \frac{C_1}{C_2} = -2 \Rightarrow \frac{C_1}{C_2} = 10^{-2} \quad (1)$$

$$\text{Or } C_1 + C_2 = C_1' + C_2' \Rightarrow$$

$$\underline{C_1 + C_2 = 0,509 \text{ mol.L}^{-1}} \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow 10^{-2} C_2 + C_2 = 0,509$$

$$\Rightarrow \underline{C_2 = 0,504 \text{ mol.L}^{-1}} \Rightarrow$$

5)  $E^\circ = -0,04 \text{ V.}$

$$E^\circ_{\text{Ni}_2^{n+}/\text{Ni}_2} < E^\circ_{\text{Ni}_1^{n+}/\text{Ni}_1}$$

Les couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$   
sont éliminés car  $n=1$ .

$$\text{Ni}_2^{n+}/\text{Ni}_2 = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \quad \text{et}$$

$$\text{Ni}_1^{n+}/\text{Ni}_1 = \text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$$

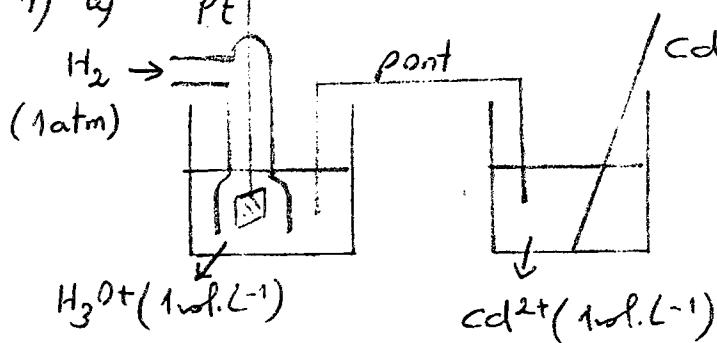
en effet :

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}$$

$$E^\circ = -0,44 + 0,4 = -0,04 \text{ V.}$$

## Série (4)

1) a)

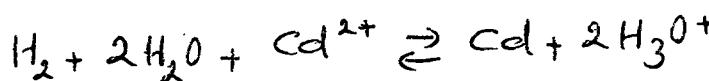


$$\mathcal{E} = V_{Cd} - V_{Pt} = -0,4 \text{ V} < 0 \Rightarrow$$

Cd → pôle (-)

Pt → pôle (+)

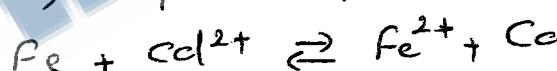
b) Eq°. chimique associé :



Le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox/Red est la f.e.m d'une pile constituée par l'É.N.H placé à gauche et la demi-pile contenant le couple Ox/Red placé à droite tq.  $[Ox] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .



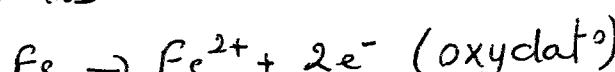
2) a) Eq°. chimique associé :

b)  $\mathcal{E} = V_{Cd} - V_{Fe} > 0$  car

Cd → pôle (+) et

Fe → pôle (-)

⇒ les e- équivalent de Fe → Cd



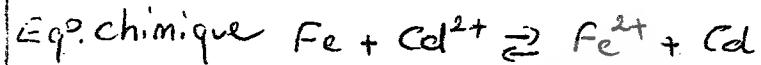
## les piles électrochimiques



est l'éq° de la réaction spontanée.

q qd la pile débite du courant :  $[Cd^{2+}] \downarrow$  et  $[Fe^{2+}] \uparrow$ 

3) a)



Etat du sys.	Avanc. (mol)	Qté de matière (mol)	
initial	0	$n_2$	$n_1$
intern.	$x_L$	$n_2 - x_L$	$n_1 + x_L$
final	$x_F$	$n_2 - x_F$	$n_1 + x_F$

$$\text{avec } n_1 = n_2 = 0,1 \text{ V (V en L)}$$

$$[Cd^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{n_2 - x_F}{V} = \frac{n_2}{V} - \frac{x_F}{V}$$

$$[Cd^{2+}]_{\text{éq}} = [Cd^{2+}]_i - \frac{x_F}{V} = 0,1 - \frac{x_F}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{x_F}{V} = 0,1 - [Cd^{2+}]_{\text{éq}}$$

$$\frac{x_F}{V} = 0,1 - 8,9 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{9,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

$$[Fe^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{n_1 + x_F}{V} = \frac{n_1}{V} + \frac{x_F}{V}$$

$$[Fe^{2+}]_{\text{éq}} = [Fe^{2+}]_i + \frac{x_F}{V}$$

$$[Fe^{2+}]_{\text{éq}} = 0,1 + 9,11 \cdot 10^{-2}$$

$$\underline{\underline{[Fe^{2+}]_{\text{éq}} = 0,1911 \text{ mol.L}^{-1}}}$$

$$b) K = \frac{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}}{[Cd^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{0,1911}{8,9 \cdot 10^{-3}}$$

$$K = 21,47$$

$$0) \quad E^{\circ} = 0,03 \log K$$

$$E^{\circ} = 0,03 \log 21,47$$

$$\underline{E^{\circ} = 0,04 \text{ V}}$$

$$q) \quad E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} \Rightarrow$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - E^{\circ}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,4 - 0,04$$

$$\underline{E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}}$$

d) A l'éq'he :

$$\pi = K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

qd on dissout des cristaux de  $\text{FeSO}_4$  ds le compartiment de gauche,  $[\text{Fe}^{2+}] \uparrow \Rightarrow$

$$\pi \uparrow \Rightarrow \pi > K \Rightarrow$$



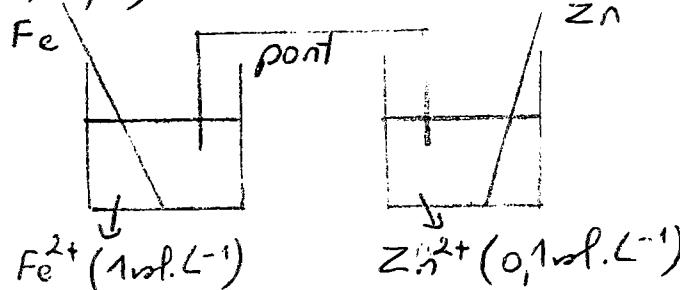
est le sens de la réact° spont.  
et un courant électrique circule  
alors de  $\text{Fe} \rightarrow \text{Cd}$ .

La polarité de la pile change  
et la f.e.m.  $E < 0$ .

## Série (5)

## les piles électrochimiques

A) 1) a) schéma de la pile:

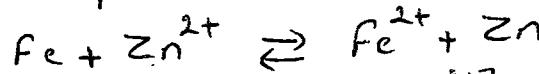


$$\bar{E} = V_{\text{Zn}} - V_{\text{Fe}} < 0 \Rightarrow$$

$\text{Zn} \rightarrow \text{pôle (-)}$

$\text{Fe} \rightarrow \text{pôle (+)}$

b) Eq° chimique associé:



$$\bar{E} = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \Rightarrow$$

$$E^{\circ} = -0,35 + 0,03 \log \frac{1}{0,1}$$

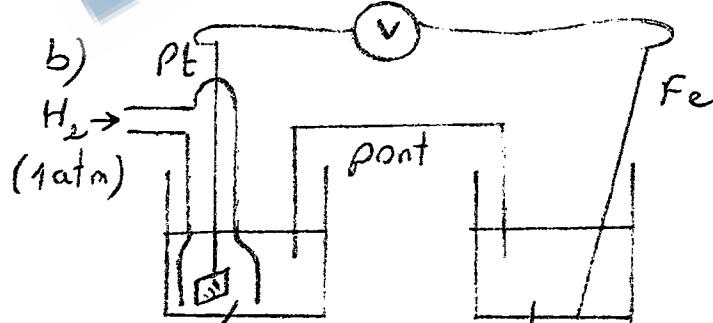
$$\underline{E^{\circ} = -0,32 \text{ V}}$$

$$2) a) E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} \Rightarrow$$

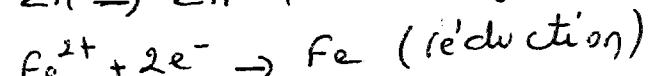
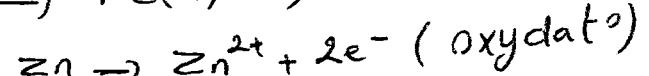
$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^{\circ}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,76 + 0,32$$

$$\underline{E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}}$$



$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

3) a) les e⁻ affluent de  $\text{Zn}(-)$   
 $\rightarrow \text{Fe}(+) \Rightarrow$ 

Eq° de la réact° spontanée:



$$b) \Delta m_{\text{Zn}} = \Delta n \cdot \Pi_{\text{Zn}}$$

$$\Delta n = \frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{\Pi_{\text{Zn}}} : \text{variation du n° de rôle}$$

$$\Delta m_{\text{Fe}} = \Delta n \cdot \Pi_{\text{Fe}} = \frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{\Pi_{\text{Zn}}} \cdot \Pi_{\text{Fe}}$$

$$\Delta m_{\text{Fe}} = \frac{1,31}{65,5} \times 56$$

$$\underline{\Delta m_{\text{Fe}} = 1,12 \text{ g.}}$$

q E =  $E^{\circ} - 0,03 \log \Pi$  avec

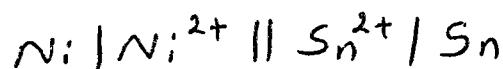
$$\Pi = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

qd la pile débite,  $[\text{Fe}^{2+}] \downarrow$  et  $[\text{Zn}^{2+}] \uparrow$  (d'après le sens de la réact° spontanée).

$\Rightarrow \Pi \downarrow \Rightarrow \log \Pi \downarrow \Rightarrow \text{La f.e.m.}$

E augmente et tend vers zéro  
 $(\bar{E} < 0)$

B) 1) symbole de la pile



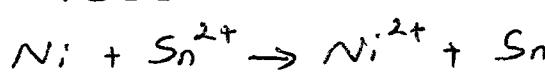
2) a) Ds les cond° normales:

$$[N^{2+}] = [S_n^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow$$

$$\bar{E}_i = E^{\circ} = E^{\circ}_{S_n^{2+}/S_n} - E^{\circ}_{N^{2+}/N}$$

$$E_1 = -0,14 + 0,23$$

$$\underline{E_1 = 0,09 \text{ V} > 0} \Rightarrow$$



est l'éq° de la réact° spontanée.

$$b) K = 10 \frac{E^{\circ}}{0,03} = 10 \frac{0,09}{0,03}$$

$$\underline{K = 10^3}$$

3) a) Avant la dilution:

$$\pi = K = \frac{[Ni^{2+}]_{\text{éq}}}{[Sn^{2+}]_{\text{éq}}}$$

Av moment de la dilut°:

$$\pi = \frac{[Ni^{2+}]_{\text{éq}}}{[Sn^{2+}]_{\text{éq}}} = 10 K \Rightarrow$$

$$E = E^{\circ} - 0,03 \log 10 K$$

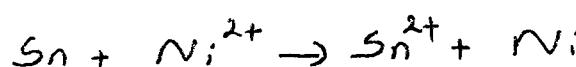
$$E = \underbrace{E^{\circ} - 0,03 \log K}_{= 0} - 0,03 \log 10$$

$$\underline{E = -0,03 \text{ V}}$$

$$E = V_{Sn} - V_{Ni} < 0 \Rightarrow$$



$$b) \pi = 10 K > K \Rightarrow$$

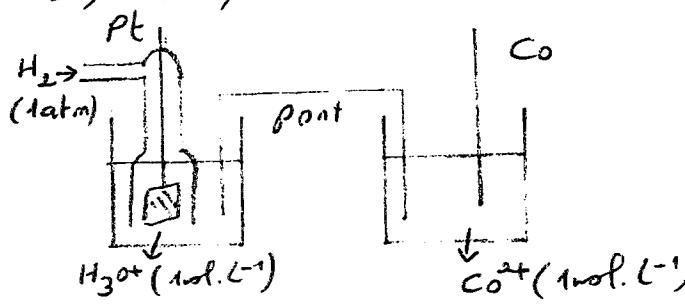


est la réact° spontanée

(sens inverse ds l'éq° chimique associé à la pôle).

## Série n° 6

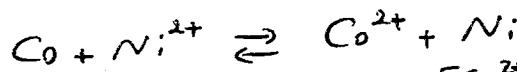
## Piles électrochimiques.

I) A) 1) schéma de la pile  $P_1$ :

$$2) E_1^0 = -0,28 \text{ V} = E_{Co^{2+}/Co}^0$$

$$E_2^0 = -0,23 \text{ V} = E_{Ni^{2+}/Ni}^0$$

$$3) \frac{Co^{2+}/Co}{Ni^{2+}/Ni} \quad H_3O^+/H_2 \quad P.R. \rightarrow$$

B) 1)  $E_q^0$  chimique associé:

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

$$\text{avec } E^0 = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 - E_{Co^{2+}/Co}^0 = 0,05 \text{ V}$$

$$E_i = 0,05 - 0,03 \log 10$$

$$E_i = 0,02 \text{ V}$$

$$E_i = V_{Ni} - V_{Co} > 0 \Rightarrow$$

$Ni \rightarrow$  pôle (+) et  $Co \rightarrow$  pôle (-)



est l'éq<sup>o</sup> de la réaction spontanée.

3) a) au cours du temps:

$$[Ni^{2+}] \downarrow \text{ et } [Co^{2+}] \uparrow \Rightarrow \pi \uparrow \Rightarrow$$

$$\log \pi \uparrow \Rightarrow E \text{ diminue}$$

$$b) K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 46,4$$

$$\frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ni^{2+}]_{eq}} = 46,4 \quad (1)$$

$$[Ni^{2+}]_{eq}$$

$$\text{avec } [Co^{2+}]_{eq} = 0,5 + x \text{ et}$$

$$[Ni^{2+}]_{eq} = 0,05 - x$$

$$K = \frac{0,5 + x}{0,05 - x} \Rightarrow x = 3,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [Co^{2+}]_{eq} = 0,538 \text{ mol. L}^{-1} \text{ et}$$

$$[Ni^{2+}]_{eq} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$4) \Delta m_{Ni} = \Delta n \cdot \Pi_{Ni} = x \cdot V \cdot \Pi_{Ni}$$

$$\Delta m_{Ni} = 0,45 \text{ g}$$

$$: E = E^0 - 0,03 \log \pi$$

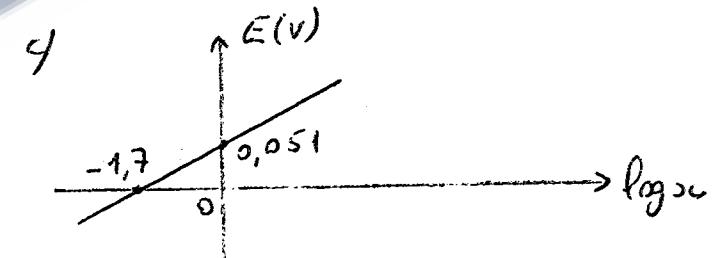


$$4) a) \bar{E} = 0,05 - 0,03 \log \frac{0,5}{x} =$$

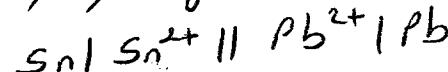
$$\bar{E} = 0,051 + 0,03 \log x$$

b)  $E$  change de signe  $\Rightarrow \bar{E} < 0$ 

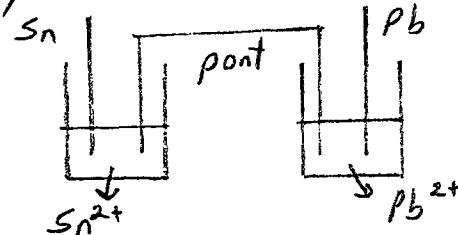
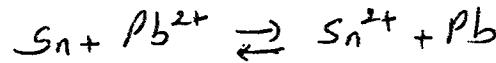
$$\Rightarrow \log x < -1,96 \Rightarrow x < 10,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$



II) 1) symbole de la pile:



2) schéma de la pile:

3)  $E_q^0$  chimique associé:

Rôle du pont salin :

→ Il assure la fermeture du circuit.

→ Il assure l'électroneutralité des 2 sol<sup>0</sup> des compartiments.

4) a)  $E = E^0 - 0,03 \log \pi$

à l'équilibre :  $\pi = K$  et  $E = 0$

$\Rightarrow 0 = E^0 - 0,03 \log K \Rightarrow$

$E^0 = 0,03 \log K$

$E^0 = 0,01 \text{ V.}$

b)  $E^0 = E^0_{Pb^{2+}/Pb} - E^0_{Sn^{2+}/Sn} > 0$

$\Rightarrow E^0_{Sn^{2+}/Sn} < E^0_{Pb^{2+}/Pb} \Rightarrow$

$Sn^{2+}/Sn$  est plus réducteur que  $Pb^{2+}/Pb$ .

5) -)  $\pi = \frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{5 \cdot 10^{-1}}{5 \cdot 10^{-2}} = 10$

$\pi > K \Rightarrow$  les sys. évolue spont.

ds le sens inverse  $\Rightarrow$

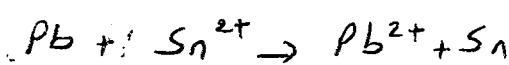


est le sens de la réact<sup>0</sup> spontanée.

$\rightarrow E = E^0 - 0,03 \log \pi$

$E = 0,01 - 0,03 \log 10$

$E = -0,02 \text{ V} < 0 \Rightarrow$



est le sens de la réact<sup>0</sup> spontanée