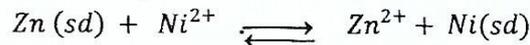


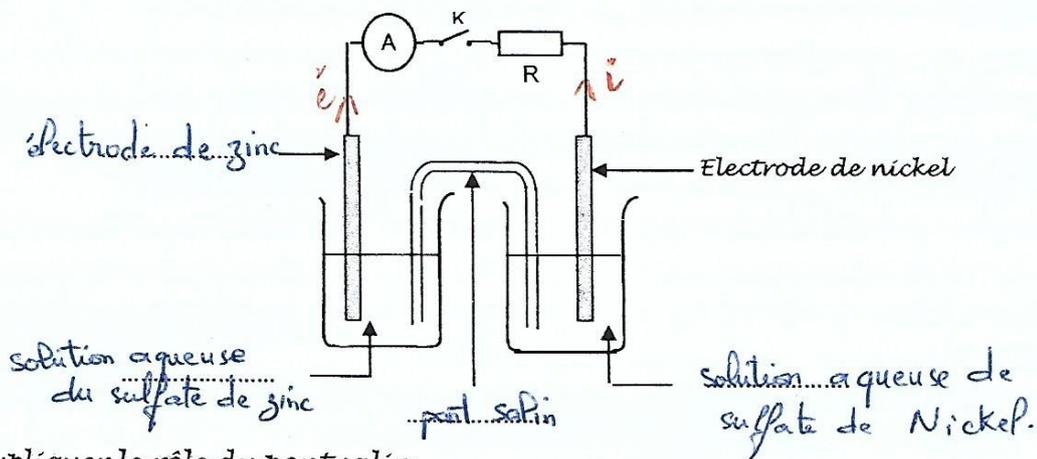
Ex01 (Bac)

A la température 25°C, on réalise une pile électrochimique mettant en jeu les deux couples redox  $Ni^{2+}/Ni$  et  $Zn^{2+}/Zn$ . L'équation chimique associée à la pile est la suivante :



Les solutions contenues dans les deux compartiments de la pile ont la même concentration molaire et le même volume. On suppose que, pendant toute la durée du fonctionnement de la pile, il n'y a ni changement de volume ni risque d'épuisement des électrodes.

1. a) Compléter le schéma de la pile (figure 1) avec chacune des expressions suivantes : électrode de zinc ; pont salin ; solution aqueuse du sulfate de zinc ; solution aqueuse de sulfate du nickel.



- b) Expliquer le rôle du pont salin.
2. L'interrupteur étant ouvert, on relie les deux électrodes à un voltmètre de très grande résistance. Celui-ci indique une tension  $V_b(Ni) - V_B(Zn) = 0,5V$ . Préciser, en justifiant la réponse, la borne positive de la pile.
3. Sachant que le potentiel normal du couple  $Ni^{2+}/Ni$  est  $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,26V$ , déterminer celui du couple  $Zn^{2+}/Zn$ .
4. L'interrupteur étant fermé :
- Indiquer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur ;
  - Ecrire les équations des transformations qui se produisent au niveau des électrodes et en déduire l'équation de la réaction qui a lieu.

Ex02

On réalise une pile formée par les couples :  $Ni^{2+}/Ni$  et  $Co^{2+}/Co$

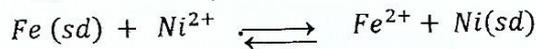
$$E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,25V ; E^0(Co^{2+}/Co) = -0,28V$$

- Quel est l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.
- Donner le symbole et le schéma de la pile en plaçant le couple le plus oxydant à droite.
  - Ecrire l'équation chimique associée.

- c) Déterminer sa f.é.m.  $E$  si  $[Ni^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- d) Préciser les polarités des électrodes et le sens d'évolution spontanée de la réaction.
- e) Déterminer la constante d'équilibre  $K$  relative à l'équation associée.
- f) Calculer les concentrations molaires  $[Ni^{2+}]$  et  $[Co^{2+}]$  quand la pile ne débite plus de courant électrique dans le circuit extérieur. On suppose que les solutions, dans les deux compartiments ont le même volume.

**Ex.03 (Bac)**

À la température  $25^\circ\text{C}$ , on réalise une pile électrochimique en reliant, à l'aide d'un pont salin, deux demi-pile mettant en jeu les couples  $Ni^{2+}/Ni$  et  $Fe^{2+}/Fe$ . Les solutions dans les deux compartiments de la pile ont le même volume  $V = 100 \text{ mL}$ . L'une est une solution aqueuse de sulfate de fer II ( $FeSO_4$ ) de concentration molaire  $C_1$  et l'autre est une solution aqueuse de sulfate de nickel II ( $NiSO_4$ ) de concentration molaire  $C_2$ . L'équation chimique associée à la pile ainsi réalisée est :



La constante d'équilibre relative à cette équation est :  $K = 10^6$ .

1. a) Donner le symbole de la pile ainsi réalisée.  
b) Montrer que la f.é.m. initiale  $E$  de cette pile peut s'écrire sous la forme :
 
$$E = (0,18 - 0,03 \log C_1) + 0,03 \log C_2$$
2. On fixe la valeur de  $C_1$  ; on modifie celle de  $C_2$  et on mesure à chaque fois la valeur de la f.é.m. initiale  $E$  de la pile correspondante. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe (C) de la figure 1 traduisant l'évolution de  $E$  en fonction de  $\log C_2$ .

a) En exploitant la courbe (C), déterminer l'expression de la f.é.m.  $E$  en fonction de  $\log C_2$ .

b) Déduire la valeur de  $C_1$ .

3. Dans ce qui suit on prendra :

$$C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}.$$

a) Déterminer la valeur du f.é.m. initial  $E$  de la pile ainsi réalisée.

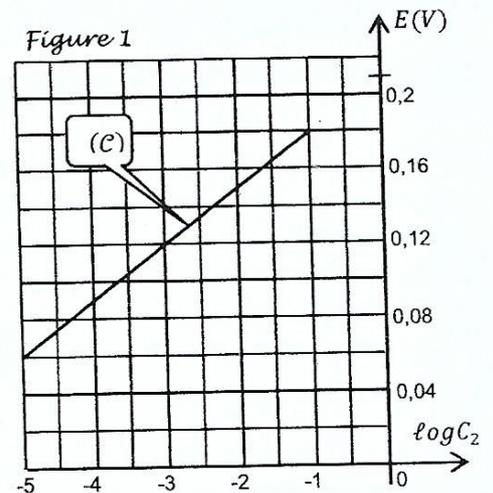
b) On laisse la pile débiter du courant dans un circuit extérieur.

$b_1$  - Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction qui se produit spontanément.

$b_2$  - Déterminer la concentration des ions  $Fe^{2+}$  ainsi que la variation de masse  $\Delta m$  de l'électrode de nickel lorsque la pile ne débite plus du courant.

✓ On donne : masse molaire du nickel  $M(Ni) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

✓ On suppose que le volume de la solution contenue dans chaque compartiment de la pile reste constant et qu'aucune des deux électrodes n'est totalement consommée durant le fonctionnement de la pile.



**Ex.04**

On considère les deux piles suivantes :

Pile	Symbole	E(V)
P <sub>1</sub>	Pt H <sub>2</sub> (P = 1atm)  H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (1mol.L <sup>-1</sup> )    Fe <sup>2+</sup> (1mol.L <sup>-1</sup> )   Fe	-0,44
P <sub>2</sub>	Fe   Fe <sup>2+</sup> (1mol.L <sup>-1</sup> )    Cu <sup>2+</sup> (1mol.L <sup>-1</sup> )   Cu	0,78

- Faire le schéma annoté de la pile P<sub>1</sub>.
  - Préciser la polarité de chaque électrode et le sens des électrons dans le circuit extérieur lorsque la pile débite du courant.
  - Ecrire les équations modélisant les transformations qui ont lieu au niveau de chaque électrode ainsi que l'équation de la réaction possible spontanément.
- Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox/Red.
  - Déduire le potentiel standard d'électrode E<sup>0</sup>(Fe<sup>2+</sup>/Fe).
- Montrer que le potentiel standard d'électrode E<sup>0</sup>(Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0,34V.
  - Classer, en le justifiant, par ordre de pouvoir oxydant décroissant les couples redox figurant dans les deux piles.

**Ex.05 (Bac)**

A l'aide des couples Pb<sup>2+</sup>/Pb et Sn<sup>2+</sup>/Sn, on réalise à la température de 25°C, la pile (P), dont la f.é.m. E est donnée par l'expression :

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}, \text{ avec } E^0 \text{ La f.é.m. standard de (P)}$$

- Ecrire l'équation associée à la pile (P),
    - Schématiser la pile (P) et donner son symbole.
  - La mesure de E, pour [Pb<sup>2+</sup>] = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> et [Sn<sup>2+</sup>] = 1 mol.L<sup>-1</sup>, donne : -0,05V.
    - Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite du courant.
    - Calculer la valeur de E<sup>0</sup>.
    - Déterminer la valeur du potentielle standard du couple Sn<sup>2+</sup>/Sn, sachant que celle du couple Pb<sup>2+</sup>/Pb est : -0,13V.
  - Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation associée à (P).
  - Après une certaine durée de fonctionnement, la pile (P) ne débite plus.
    - Calculer les concentrations en ions Pb<sup>2+</sup> et Sn<sup>2+</sup> de (P) à cet instant.
    - Préciser l'effet de l'ajout d'une faible quantité d'une solution de sulfate de plomb, dans le compartiment correspondant au couple Pb<sup>2+</sup>/Pb, sur le fonctionnement de la pile et sur sa polarité. On négligera la variation du volume de la solution de Pb<sup>2+</sup>.
- ✓ On supposera que les volumes des deux solutions, dans les deux compartiments de la pile, sont égaux et qu'ils restent constants durant le déroulement des expériences.



**Ex 06**

A 25°C, on réalise une pile avec les couples redox consignés dans le tableau suivant :

Couple	$E^0(Ox/Red)(V)$	$[Ox](mol.L^{-1})$
$Pb^{2+}/Pb$	-0,13	$C$
$Sn^{2+}/Sn$	-0,14	0,10

1. On modifie la concentration  $C$ , et on mesure le fém. de la pile. Ces mesures ont permis de tracer la courbe de la figure 1.

- Rappeler la formule de Nernst.
- Déterminer :
  - ✓ La fém. standard  $E^0$  de la pile étudiée.
  - ✓ La constante d'équilibre  $K$  de la réaction associée à la pile
- c) Montrer que le couple  $Sn^{2+}/Sn$  constitue la demi-pile droite de la pile.
- d) Donner alors :
  - ✓ Le symbole de la pile.
  - ✓ Le schéma de la pile.
  - ✓ L'équation chimique associée de la pile.

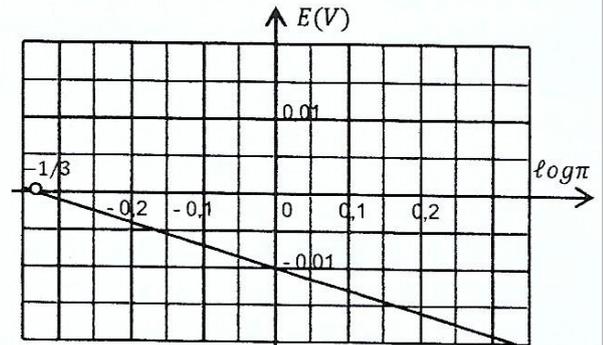


Figure 1

2. On fixe  $C = 0,20 mol.L^{-1}$

- Montrer que la réaction dans le sens inverse est spontanée.
  - Les volumes des deux solutions sont égaux à 100 mL.
    - ✓ Dresser un tableau descriptif de la réaction.
    - ✓ Déterminer une fois l'équilibre est atteint, les concentrations molaires en ions  $Sn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ .
3. Pour ramener la fém. de la pile à sa valeur initial, il a fallu ajouter un volume  $V$  d'eau dans l'une des deux demi-pile.
- ✓ Préciser, dans quelle demi-pile, l'eau a été ajoutée.
  - ✓ Déterminer ce volume  $V$  ajouté.

**Ex 07 (Bac)**

On réalise à 25°C, une pile électrochimique (P) alimentant un circuit extérieur comportant un conducteur ohmique de résistance  $R$ , un ampèremètre (A) et un interrupteur (K) (voir figure 1).

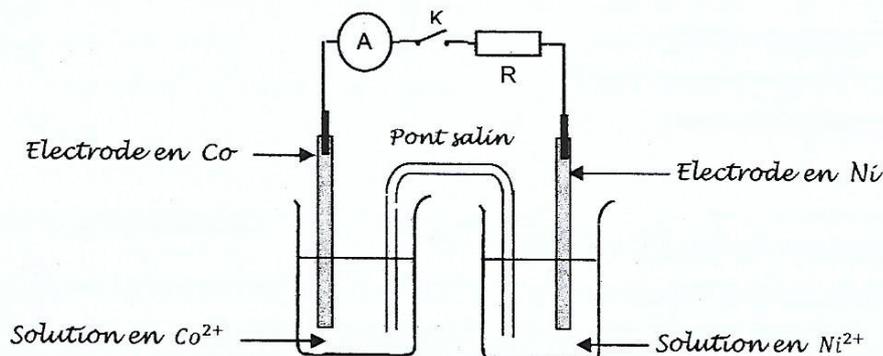


Figure 1



- ✓ L'équation chimique associée à cette pile est :  $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$ .
- ✓ La constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée est :  $K_1 = 4,64$ .
- ✓ La fém. de la pile étudiée est donnée par la relation :

$$E = E^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} ; E^0 \text{ étant la fém. standard de la pile}$$

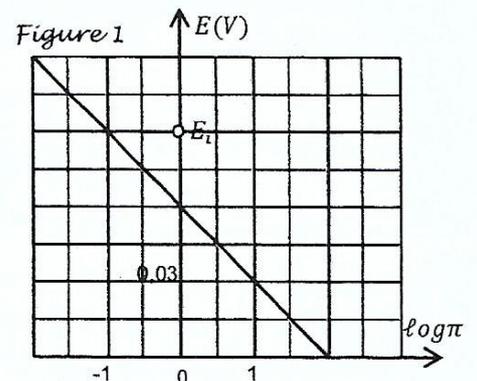
- ✓ On suppose que durant le fonctionnement de la pile (P), aucune des lames ne disparaît complètement et que les volumes des solutions dans les deux compartiments restent constants et égaux.

1. Donner le symbole de la pile (P).
2. L'interrupteur (K) est ouvert. La mesure de la fém. initiale de cette pile, à l'aide d'un voltmètre de très grande résistance, donne :  $E_i = -0,01 \text{ V}$ .
  - a) Préciser, en le justifiant, le pôle positif de la pile (P).
  - b) Déterminer la valeur de  $E^0$  puis comparer, en le justifiant, les pouvoirs réducteurs des couples redox mis en jeu dans la pile (P).
  - c) Montrer que la valeur du rapport des concentrations molaires initiales est :  $\frac{[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Ni}^{2+}]_0} = 10$
3. L'interrupteur (K) est fermé.
  - a) Écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément. Justifier.
  - b) La pile cesse de débiter du courant dans le circuit extérieur lorsque la concentration molaire des ions  $\text{Co}^{2+}$  prend la valeur  $90,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
    - $b_1$  - Montrer que les concentrations molaires initiales des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  vérifient la relation suivante :  $[\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Ni}^{2+}]_0 = 1,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
    - $b_2$  - Dédurre de ce qui précède les valeurs de  $[\text{Co}^{2+}]_0$  et  $[\text{Ni}^{2+}]_0$ .

### Ex 08

On réalise à  $25^\circ\text{C}$ , une pile électrochimique de symbole :  $\text{Co} \mid \text{Co}^{2+}(\text{C}_1) \parallel \text{Ni}^{2+}(\text{C}_2) \mid \text{Ni}$ .

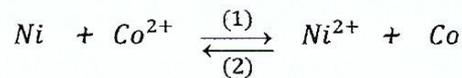
1.
  - a) Faire un schéma de la pile.
  - b) Écrire l'équation chimique associée à cette pile.
  - c) Donner l'expression de la fém. initiale  $E_i$  de la pile en fonction de la fém. standard  $E^0$  et du rapport des concentrations  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$ .
2. On laisse la pile débiter du courant dans un circuit extérieur, on étudie la variation de la fém. de la pile en fonction de  $\log \pi$  ( $\pi$  étant la fonction des concentrations de l'équation chimique associée à la pile). On obtient la courbe de la figure 1.
  - a) Montrer à partir de la courbe que la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée  $K = 100$ .
  - b) Déterminer par deux méthodes la fém. standard  $E^0$  de la pile.
  - c) Comparer les pouvoirs réducteurs des couples redox mis en jeu.
  - d) Déterminer graphiquement la fém. initiale  $E_i$  de la pile. Dédurre 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 fém. 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 le fonctionnement de la pile.
- ✓ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
  - ✓ Montrer qu'à chaque instant la somme des concentrations est constante au cours du temps.
  - ✓ Calculer  $C_1$  et  $C_2$ .
- c) Calculer la variation de masse de l'électrode de cobalt pendant la durée  $\Delta t$ .
- ✓ On donne :  $M(\text{Co}) = 50 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $V = 50 \text{ mL}$ .
4. L'équilibre étant établi, on ajoute de l'eau dans la demi-pile de droite, dans quel sens évolue la réaction ?

### Ex.09 (Bac)

On réalise à  $25^\circ\text{C}$ , une pile électrochimique (P) à laquelle associée l'équation :

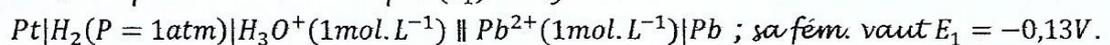


1. Schématiser la pile (P) et donner son symbole.
2. L'ayant fermée sur un circuit extérieur, la pile (P) devient usée, lorsque les concentrations en  $\text{Ni}^{2+}$  et en  $\text{Co}^{2+}$  deviennent respectivement égales à  $24,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et à  $0,113 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - a) Calculer la constante d'équilibre relative à la réaction (1) et en déduire la valeur de celle relative à la réaction (2).
  - b) Calculer la force électromotrice normale  $E^0$  de la pile (P) et comparer les pouvoirs réducteurs du nickel Ni et du cobalt Co.
  - c) En supposant que les concentrations initiales en  $\text{Ni}^{2+}$  et en  $\text{Co}^{2+}$  sont égales, déterminer parmi les réactions (1) et (2) celle qui a rendu la pile usée.
3. En réalité, la mesure de la tension à vide ( $V_{(\text{Co})} - V_{(\text{Ni})}$ ) aux bornes de la pile (P) donne la valeur  $U_0 = 0,01\text{V}$ . Les volumes des solutions dans les deux compartiments de la pile sont égaux.
  - a) Montrer que c'est la réaction (1) qui se produit spontanément et en déduire que les concentrations initiales  $[\text{Ni}^{2+}]_0$  et  $[\text{Co}^{2+}]_0$  sont telles que :  $[\text{Ni}^{2+}]_0 < [\text{Co}^{2+}]_0$ .
  - b) Dresser le tableau d'avancement relatif à la réaction (1) et en déduire que l'avancement volumique final  $y_f$  et la concentration finale  $[\text{Ni}^{2+}]_f$  sont tels que :  $[\text{Ni}^{2+}]_f \approx 2,06y_f$
  - c) Sachant que  $[\text{Ni}^{2+}]_f = 24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , déterminer les concentrations initiales  $[\text{Ni}^{2+}]_0$  et  $[\text{Co}^{2+}]_0$

### Ex.10 (Bac)

Toutes les solutions sont réalisées à la température de  $25^\circ\text{C}$ .

I - On réalise la pile électrochimique ( $P_1$ ) de symbole :



1. Donner le schéma annoté de cette pile.



2. Montrer que la valeur du potentiel standard d'électrode du couple  $Pb^{2+}/Pb$  est :  $E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) = -0,13V$ .

II - Maintenant, on réalise la pile électrochimique ( $P_2$ ) constituée de deux demi-piles (A) et (B) qui communiquent à l'aide d'un pont salin :

✓ La demi-pile (A), placée à gauche, est constituée d'une lame de plomb  $Pb$  plongée dans une solution aqueuse de chlorure de plomb  $PbCl_2$  de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V_1 = 0,05L$ .

✓ La demi-pile (B), placée à droite, est constituée d'une lame d'étain  $Sn$  plongée dans une solution aqueuse de chlorure d'étain  $SnCl_2$  de concentration molaire  $C_2$  et de volume  $V_2 = 0,05L$ .

A l'instant  $t = 0$ , la fém. de cette pile est  $E_2 = -0,04V$  et sa fém. standard est  $E_2^{\circ} = -0,01V$ .

1. Préciser, en le justifiant, les signes des pôles de la pile ( $P_2$ ).

2. Lorsque la pile ( $P_2$ ) débite un courant dans le circuit extérieur, on demande :

a) D'écrire les équations des transformations qui se produisent au niveau de chaque électrode.

b) D'en déduire l'équation bilan de la réaction qui se produit spontanément au cours du fonctionnement de la pile

3. Déterminer le potentiel standard d'électrode du couple  $Sn^{2+}/Sn$ .

4. Après une durée  $\Delta t$  de fonctionnement de la pile ( $P_2$ ), on constate que l'intensité  $I$  du courant électrique s'annule lorsque  $[Pb^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , on demande dans ce cas de :

a) Déterminer  $[Sn^{2+}]$ ,

b) Calculer les valeurs des concentrations initiales  $C_1$  et  $C_2$ ,

c) Déterminer la masse du dépôt métallique qui apparaît à la surface de l'une des électrodes pendant la durée  $\Delta t$ , sachant que les masses molaires sont

$$M(Pb) = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } M(Sn) = 119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5. La pile ( $P_2$ ) étant usée (ne débite plus de courant électrique), on dissout totalement dans la demi-pile (B) des cristaux de chlorure d'étain  $SnCl_2$ ; sans modifier le volume initial de la solution. Préciser, en le justifiant, le signe de la fém.  $E_3$  de cette nouvelle pile et écrire l'équation de la réaction qui s'y produit spontanément.

• On supposera qu'aucune des électrodes métalliques ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions aqueuses dans chaque compartiment de la pile restent constants.

### Ex 11 (Bac)

Dans tout l'exercice, on supposera qu'aucune des électrodes ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions restent constants et égaux dans les deux compartiments de la pile.

A  $25^{\circ}C$ , on réalise la pile électrochimique symbolisée par :  $Fe | Fe^{2+}(C_1) || Cd^{2+}(C_2) | Cd$

On donne : la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à cette pile est

$$K = 21,54; C_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}; E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V.$$

1. Ecrire l'équation chimique associée à la pile.

2. a) Déterminer la valeur du potentiel standard  $E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd)$ .

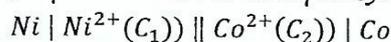
b) Déduire, en le justifiant, lequel parmi les deux réducteurs  $Fe$  et  $Cd$  est le plus fort.



3. A partir d'un instant pris comme origine des temps, on laisse la pile débiter du courant électrique dans un circuit extérieur. A un instant ultérieur  $t_1$ , la mesure de la fém. de la pile donne  $E_1 = 0,05V$  et l'avancement volumique de la réaction qui se produit spontanément vaut  $y = 2,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .
- Préciser, en le justifiant, la polarité de la pile.
  - Ecrire alors l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite du courant électrique.
  - Exprimer la fém.  $E_1$  de la pile en fonction de  $C_1, C_2$  et  $y$ .
  - En déduire la valeur de la concentration de  $C_2$
4. L'état d'équilibre étant atteint, on désire inverser la polarité de la pile par rapport à celle trouvée en (3 - a). Pour cela, on modifie la concentration  $C$  en ions  $Cd^{2+}$  à partir de l'état d'équilibre par une méthode adéquate. Montrer que :  $C < 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

### Ex 12 (Bac)

A  $25^\circ C$ , on réalise la pile électrochimique symbolisée (P) symbolisée par :



Le potentiel standard du couple  $Ni^{2+}/Ni$  est  $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,26V$

- Représenter un schéma légendé de la pile (P).
  - Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
- A partir d'un instant pris comme origine des temps ( $t = 0$ ), on laisse la pile (P) débiter un courant électrique dans un circuit extérieur et on suit l'évolution de sa fém.  $E$  en fonction de  $\log \pi$  ( $\pi$  étant la fonction des concentrations).

Cette étude expérimentale a permis d'obtenir

la courbe représentée sur la figure 1.

En exploitant cette courbe :

- Montrer que la réaction qui a lieu spontanément quand la pile (P) débite un courant est :  $Co + Ni^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Ni$   
 ✓ En déduire les polarités de cette pile ;
- Déterminer :
  - ✓ La constante d'équilibre  $K$  relative à l'équation chimique associée à la pile (P) ;
  - ✓ La fém.  $E^0$  de la pile (P). Déduire le potentiel standard  $E_{Co^{2+}/Co}^0$  du couple  $Co^{2+}/Co$ .

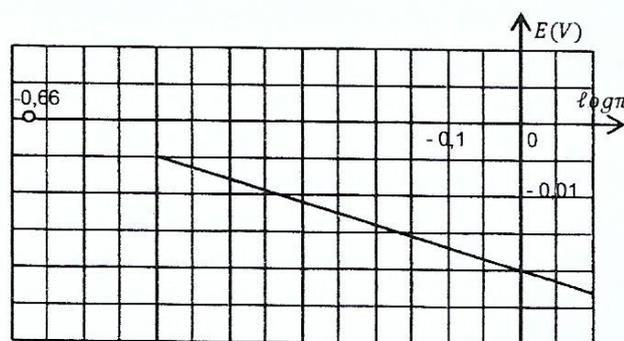


Figure 1

- A l'équilibre dynamique, la quantité de matière totale des ions  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  dans les deux solutions est  $n_T = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  et le taux d'avancement final de la réaction spontanée est  $\tau_f = 0,8$ .
  - Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique  $y$  relatif à la réaction spontanée.
  - Déterminer les concentrations molaires initiales  $C_1$  et  $C_2$ .

On suppose, qu'au cours de la réaction, les volumes des solutions dans les deux compartiments de la pile sont égaux et restent inchangés ( $V_1 = V_2 = V = 200 \text{ mL}$ ). De plus, aucune des deux électrodes ne sera complètement consommée.



## Série 22

### Ex 1)

1) a) Sur le schéma.

b) Le pont salin a pour rôle :  
 → d'assurer la fermeture du circuit.  
 → " l'électroneutralité des deux compartiments de la pile.

$$2) E = V_b(\text{Ni}) - V_b(\text{Zn}) = 0,5 \text{ V} > 0.$$

Donc  $\begin{cases} (\text{Ni}) \text{ borne positive (+)} \\ (\text{Zn}) \text{ " négative (-)}. \end{cases}$

3) D'après la loi de Nerst

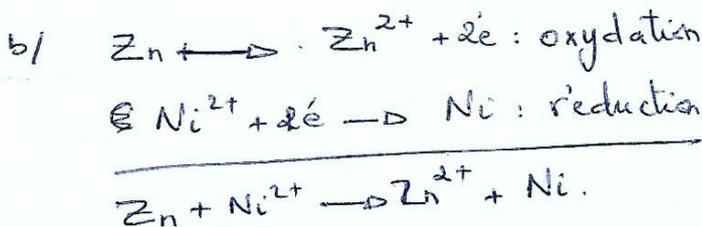
$$E = E^\circ - 0,03 \log(\pi)$$

Or les deux solutions ont la même concentration donc  $\log \pi = 0$ .

$$E = E^\circ = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\begin{aligned} \text{ssi } E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E \\ &= -0,26 - 0,5 \\ &= -0,76 \text{ V.} \end{aligned}$$

4) a) Comme  $E > 0$ .  
 alors  $\begin{cases} \text{é circule de (Ni)} \rightarrow \text{(Zn)} \\ \text{é " de (Zn)} \rightarrow \text{(Ni)} \end{cases}$   
 ↳ unnecessary.

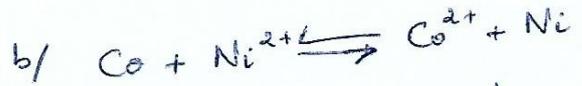
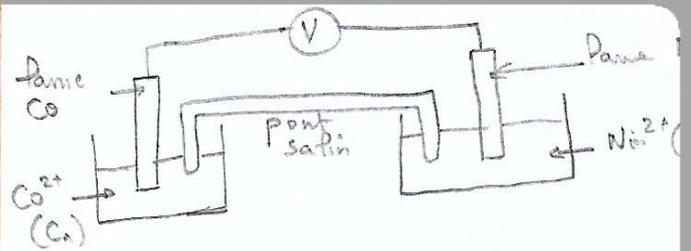


### Ex 2)

$$1) E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) > E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$$

donc  $\begin{cases} \text{Ni}^{2+} \text{ est l'oxydant le plus fort.} \\ \text{Co} \text{ est le réducteur le plus fort} \end{cases}$

2) a)  $\text{Co} | \text{Co}^{2+} (\text{C})$



c) D'après la loi de Nerst:

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

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

$$\begin{aligned} E &= 0,28 - 0,25 - 0,03 \log \frac{0,1}{0,02} \\ &= 9 \cdot 10^{-3} \text{ V.} \end{aligned}$$

d)  $E > 0$  donc  $\begin{cases} (\text{Ni}) \text{ la cathode (+)} \\ (\text{Co}) \text{ l'anode (-)} \end{cases}$

Le sens d'évolution spontanée de la réaction est le sens direct:

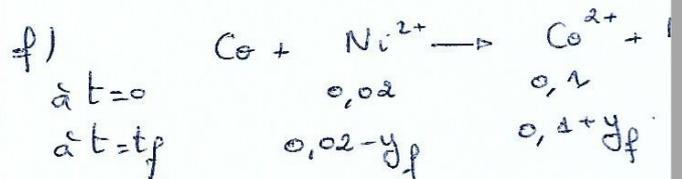


e) Lorsque  $\pi = K$ , la pile sera épuisée

donc  $E = 0$  ssi  $E^\circ = 0,03 \log K$

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

$$= 10$$



$$\text{On a } K = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{ég}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{ég}}}$$

$$K = \frac{0,1 + y_f}{0,02 - y_f}$$

$$\text{ssi } 0,02K - y_f \cdot K = 0,1 - y_f$$

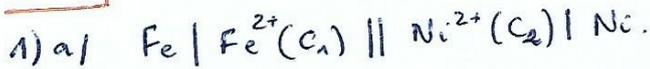
$$- y_f (1+K) = 0,1 - 0,02 \cdot K$$

$$y_f = \frac{0,02K - 0,1}{1+K}$$

$$= 9,09 \cdot 10^{-3}$$

$$y_f = 0,0109 \text{ mol}$$

Ex 3



b) D'après la loi de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \pi$$

$$= \frac{0,06}{2} \cdot \log k - \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}$$

$$= 0,03 \cdot \log 10^6 - 0,03 (\log C_1 - \log C_2)$$

$$= (0,18 - 0,03 \log C_1) + 0,03 \log C_2$$

2) a)  $E = f(\log C_2)$  est une fonction affine

$$E = a \cdot \log C_2 + b$$

$$\begin{cases} a = \frac{\Delta E}{\Delta \log C_2} = 0,03 \text{ V} \\ b = 0,21 \text{ V} \end{cases}$$

$$\Rightarrow E = 0,03 \log C_2 + 0,21$$

b) On a  $\begin{cases} E = 0,03 \log C_2 + 0,21 \\ E = 0,03 \log C_2 + (0,18 - 0,03 \log C_1) \end{cases}$

Par identification

$$0,21 = 0,18 - 0,03 \log C_1$$

$$\log C_1 = \frac{0,18 - 0,21}{-0,03}$$

$$\log C_1 = -1$$

$$C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

3)  $C_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$C_2 = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

a) On a  $E = 0,03 \log C_2 + 0,21$

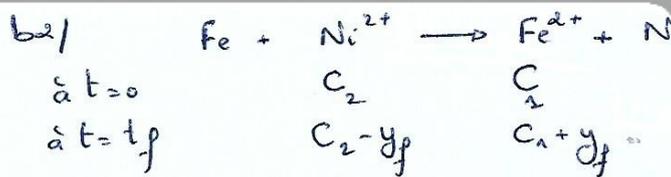
$$= 0,03 \log 10^{-2} + 0,21$$

$$= 0,15 \text{ V}$$

b)  $k = 10^6$

~~réaction totale dans le sens~~

$$\pi = \frac{C_2}{C_1} = 10^{-1}$$



Comme  $k = 10^6 > 10^4$ , la réaction est pratiquement totale dans le sens direct.

$$\Rightarrow y_f = C_2 = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

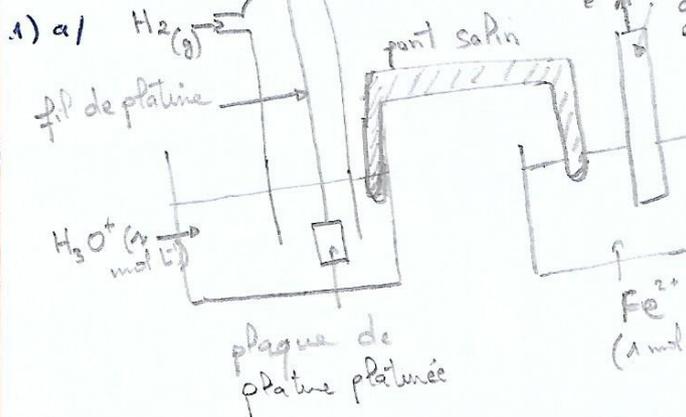
$$C_1' = C_1 + y_f = 0,11 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On a  $\Delta m = y_f \cdot M \cdot V$

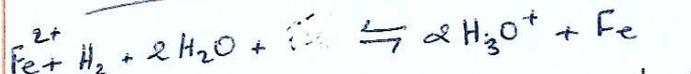
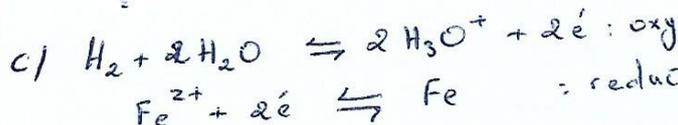
$$= 0,01 \times 58,7 \times 0,1$$

$$= 0,0587 \text{ g} = 58,7 \text{ mg}$$

Ex 4



b) sel le schéma



Comme  $E < 0$ , la réaction se produit spontanément dans le sens inverse.



3) a) La fém normale d'une pile est la tension entre ses bornes à vide lorsque les deux concentrations des solutions dans les compartiments de la pile sont égales.

$$b) E^{\circ} = E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) - E^{\circ}(H_3O^+/H_2)$$

Comme les deux concentrations sont égales, alors  $E^{\circ} = E$

$$E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = E - E^{\circ}(H_3O^+/H_2) \\ = -0,44 - 0 \\ = -0,44 V.$$

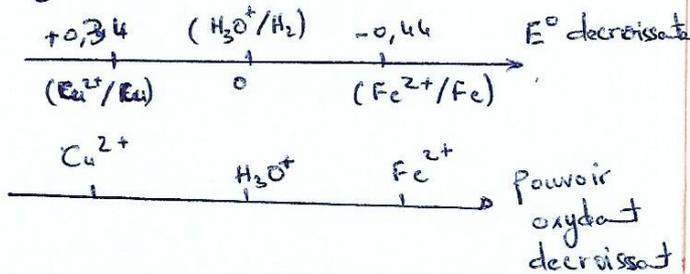
3) a) On a  $E(P_2) = E^{\circ}$

$$\text{Car } C(Fe^{2+}) = C(Cu^{2+}).$$

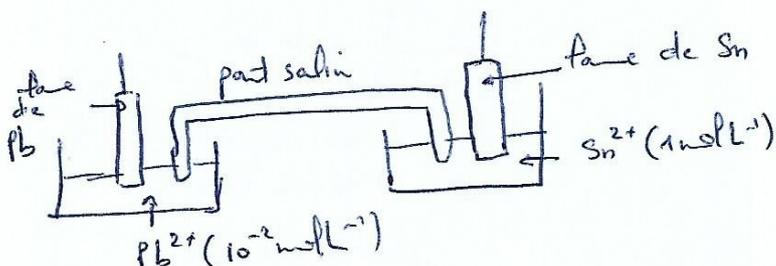
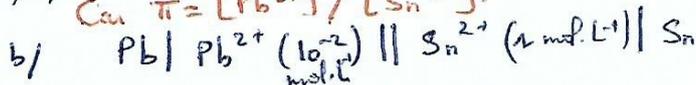
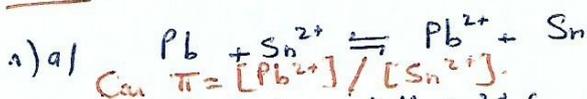
$$E^{\circ} = E(P_2) = -E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) + E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu).$$

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = E + E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) \\ = 0,34 V$$

b) On a :



### Ex 5



(P)

2)  $E < 0$ .

donc la réaction se produit spontanément dans le sens inverse.

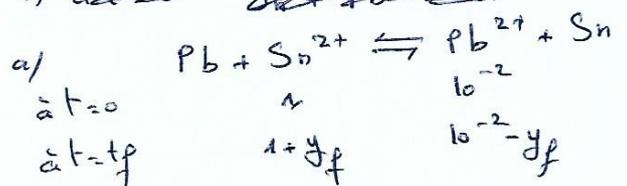


$$b) E^{\circ} = E - 0,03 \cdot \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]} \\ = -0,05 + 0,03 \cdot \log (10^{-2}) \\ = -0,11 V.$$

$$c) \text{ On a } E^{\circ} = E^{\circ}(Sn^{2+}/Sn) - E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) \\ E^{\circ}(Sn^{2+}/Sn) = E^{\circ} + E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) \\ = -0,11 + 0,13 \\ = -0,24 V.$$

$$3) \text{ pour } \pi = K, E = 0 V \\ \text{donc } E^{\circ} = 0,03 \cdot \log K \\ K = 10^{\frac{E^{\circ}}{0,03}} \\ = 2,156 \cdot 10^{-4}$$

4) ~~Et~~ ~~Sn + Pb²⁺~~



$$\text{On a } K = \frac{[Pb^{2+}]_{t_f}}{[Sn^{2+}]_{t_f}}$$

$$K = \frac{10^{-2} - y_f}{1 + y_f}$$

$$K + Ky_f = 10^{-2} + y_f \text{ co.}$$

$$y_f = \frac{10^{-2} - K}{1 + K}$$

$$y_f = 9,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}]_{t_f} = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$[Sn^{2+}]_{t_f} = 1,00978 \text{ mol/L.}$$

b)



E x 6

a)  $E^{\circ} = E - \log \pi$ .

b)  $\sqrt{\text{pour } \log \pi = 0,$

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

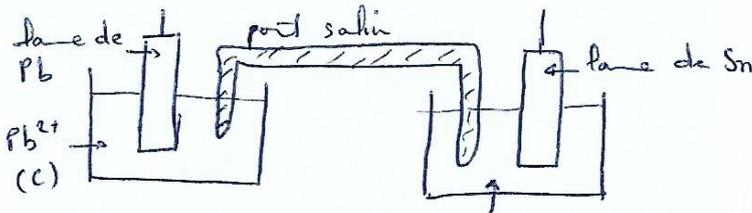
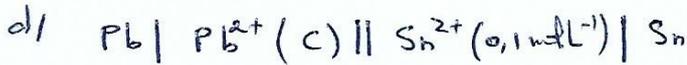
$\sqrt{\text{pour } \log \pi = 0, \pi = K, E = 0.$

donc  $\log K = -\frac{1}{3}.$

$K = 0,466$

c) On a  $E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,01 = E^{\circ}$

Donc le couple  $(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$  constitue la demi pile droite de la pile.



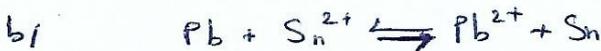
2)  $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}.$

a)  ~~$\log \pi = \log \frac{c}{0,1}$~~

$\leftarrow 3.$

On a  $\pi = \frac{c}{[\text{Sn}^{2+}]} = 2 > K.$

D'après la loi d'action de masse, la réaction se produit spontanément dans le sens inverse.



à  $t=0$

$0,1$

$0,2$

à  $t=t_f$

$0,1 + y_f$

$0,2 - y_f$

On a  $K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{0,2 - y_f}{0,1 + y_f}$

$0,1 K + K y_f = 0,2 + y_f$

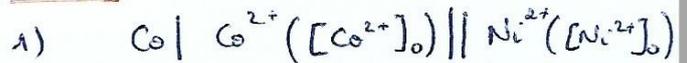
$y_f = \frac{0,1 K - 0,2}{K - 1}$

$[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,1 + 0,105 = 0,205 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,2 - 0,105 = 0,095 \text{ mol.L}^{-1}.$

3)

E x 7



2)  $E_i = -0,04 \text{ V} < 0.$

donc le pôle positif est le pôle gauche (le pôle négatif est le pôle droit)

b) pour  $\pi = K, E = 0.$

donc  $E^{\circ} = 0,03 \log K.$

$E^{\circ} = 0,03 \log 4,66$

$E^{\circ} = 0,02 \text{ V.}$

On a  $E^{\circ} > 0$

ssi  $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) > E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$

D'où Co est plus réducteur que Ni

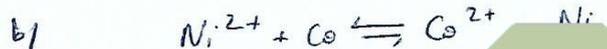
c)  $E_i = E^{\circ} - 0,03 \log \pi$

ssi  $\log \pi = \frac{E^{\circ} - E_i}{0,03}$

$\log \pi = 1$

d'où  $\pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Ni}^{2+}]_0} = 10 \approx 10$

3)  $\pi > K$ . donc le sens spontané de la réaction est le sens inverse.



$[\text{Ni}^{2+}]_0$

$[\text{Co}^{2+}]_0$

$[\text{Ni}^{2+}]_0 + y_f$

$[\text{Co}^{2+}]_0 - y_f$

On a  $[Co^{2+}]_o - y_p = 0,0905 \text{ mol.L}^{-1}$

sig  $y_p = [Co^{2+}]_o - 0,0905$

$$K_1 = \frac{[Co^{2+}]_o - y_p}{[Ni^{2+}]_o + y_p}$$

sig  $K_1 [Ni^{2+}]_o + K_1 y_p - [Co^{2+}]_o + y_p = 0$

$$0 = K_1 [Ni^{2+}]_o + K_1 [Co^{2+}]_o - 0,0905 K_1 - [Co^{2+}]_o + [Co^{2+}]_o - 0,0905$$

$$K_1 ([Ni^{2+}]_o + [Co^{2+}]_o) = 0,0905 \cdot (K_1 + 1)$$

$$[Ni^{2+}]_o + [Co^{2+}]_o = \frac{0,0905}{K_1} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$$

b2) On a  $\frac{[Co^{2+}]_o}{[Ni^{2+}]_o} = 10$

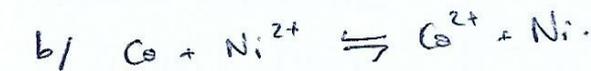
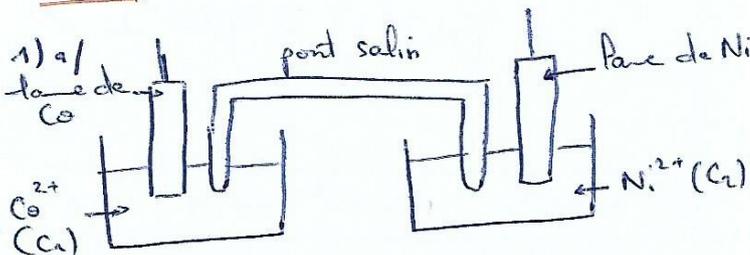
ssi  $[Co^{2+}]_o = 10 \cdot [Ni^{2+}]_o$

D'où  $[Ni^{2+}]_o + 10 [Ni^{2+}]_o = 0,11$

$$[Ni^{2+}]_o = \frac{0,11}{11} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

et  $[Co^{2+}]_o = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Ex 8



c/ D'après la loi de Nernst:

$$E_i = E^o - 0,03 \cdot \log\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

2) a/  $E = 0$  ssi  $\pi = K$

d'où  $\log \pi = \log K = 2$

$K = 100$

méthode 1

b/ pour  $\log \pi = 0$ ,

méthode 2  $\pi = K, E = 0$

ssi  $E^o = 0,03 \cdot \log K$

$= 0,06 \text{ V}$

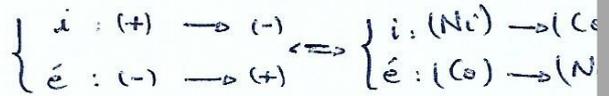
c/  $E^o = 0,06 \text{ V} > 0$

ssi  $E^o(Ni^{2+}/Ni) > E^o(Co^{2+}/Co)$

D'où Ni est plus réducteur que Co

d/  $E_i = 0,09 \text{ V} > 0$

d'où le pôle positif de la pile est Ni  
" " négatif " " est Co

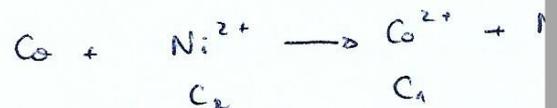


3) a/ On a  $k = \frac{C_1}{C_2}$

ssi  $C_2 = \frac{C_1}{k}$

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

b/  $E_i > 0$  donc la réaction se produit spontanément dans le sens direct.



à  $t=0$

à  $t=t_p$   $C_2 = C_2 - y_p$   $C_1 = C_1 + y_p$

On a  $C_2 + C_1 = C_2 - y_p + C_1 + y_p = C_2 + C_1$

donc la somme des concentrations est toujours constante.

D'où  $\frac{C_1 + y_p}{C_2 - y_p} = K$

donc  $K C_2 - y_p = C_1 + y_p$

$y_p = \frac{K C_2 - C_1}{1 + K}$

On a  $C_1 - C_2 = 2 y_p$

ssi  $y_p = \frac{1}{2} (0,49)$

$= 0,2425$

et on a  $C'_2 = C_2 - y_f$   
 $\Rightarrow C_2 = C'_2 + y_f$   
 $= 0,247 \text{ mol.L}^{-1}$

c) On a  $C = \frac{n}{V}$

donc  $n = \frac{m}{M} = C \cdot V$

$m = C \cdot V \cdot M$

$\Delta m = \Delta C \cdot V \cdot M$

$= y_f \cdot V \cdot M$

$= 0,24255 \times 50 \times 50 \cdot 10^{-6}$

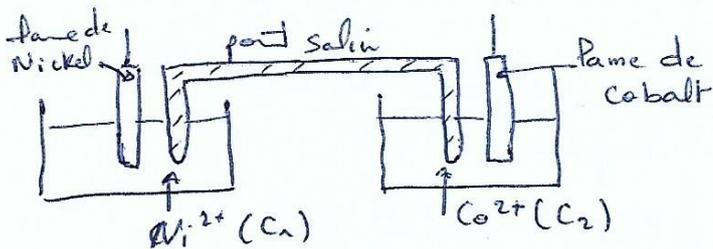
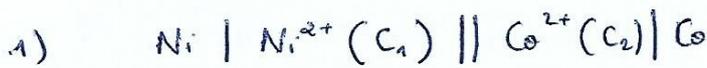
$= 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

$= 0,6 \text{ g}$

4) Lorsque on dilue la solution de Nickel,  $C'_2$  diminue.

D'après la loi de modération, le système évoluera dans le sens qui tend à augmenter  $[Ni^{2+}]$ , c'est le sens inverse de l'équation chimique associée à la pile.

**Ex 9**



2) a)  $K_{(1)} = \frac{[Ni^{2+}]_{\text{eq}}}{[Co^{2+}]_{\text{eq}}}$   
 $= \frac{26,3 \cdot 10^{-3}}{0,113}$   
 $= 0,215$

$K_{(2)} = \frac{1}{K_{(1)}} = 4,65$

b) D'après la loi de Nerst  
 $E = E^\circ - 0,03 \cdot \log \pi$

lorsque  $\pi = K$ ,  $E = 0$ .

d'où  $E^\circ = 0,03 \cdot \log K_{(1)}$   
 $= 0,03 \cdot \log 0,215$   
 $= -0,02 \text{ V}$

$E^\circ < 0$

ssi  $E^\circ(Co^{2+}/Co) < E^\circ(Ni^{2+}/Ni)$   
 D'où le cobalt est plus réducteur que le Nickel.

c)  $[Co^{2+}]_i = [Ni^{2+}]_i$

donc  $\pi_i = 1 > K_{(1)}$

D'où la réaction se produit spontanée dans le sens inverse (2).

D'où la réaction:



est la réaction qui a rendu la pile usée.

3) a) On a  $E = U_0 = 0,01 \text{ V} > 0$ .

Donc la réaction spontanée se produit dans le sens direct (1)

D'où  $\pi_i = \frac{[Ni^{2+}]_0}{[Co^{2+}]_0} < K_{(1)} < 1$

ssi  $[Ni^{2+}]_0 < [Co^{2+}]_0$

b)

Eq. de la réaction		$Ni + Co^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Co$	
état	avancement volumique	concentrations molaires	
initial	0	$[Co^{2+}]_0$	$[Ni^{2+}]_0$
interm.	$y_t$	$[Co^{2+}]_0 - y_t$	$[Ni^{2+}]_0 + y_t$
final	$y_f$	$[Co^{2+}]_0 - y_f$	$[Ni^{2+}]_0 + y_f$

On a  $\frac{[Ni^{2+}]_0 + y_f}{[Co^{2+}]_0 - y_f} = K$

$[Ni^{2+}]_0 = K [Co^{2+}]_0$

$E^\circ = 0,03 \cdot \log \pi$



d'où  $\frac{[Ni^{2+}]_0}{[Co^{2+}]_0} = 0,1$

$[Co^{2+}]_0 = 10 \cdot [Ni^{2+}]_0$

ainsi  $[Ni^{2+}]_0 = k \cdot 10 \cdot [Ni^{2+}]_0 - (k+1) y_f$

$[Ni^{2+}]_0 = \frac{-1-k}{1-10k} y_f$

$[Ni^{2+}]_0 + y_f = \left( \frac{-1-k}{1-10k} + 1 \right) y_f$

$[Ni^{2+}]_f = 2,06 \cdot y_f$

c/ On a  $y_f = \frac{[Ni^{2+}]_f}{2,06}$

$= 0,01165 \text{ mol.L}^{-1}$

$[Ni^{2+}]_0 = [Ni^{2+}]_f - y_f$

$= 0,01235 \text{ mol.L}^{-1}$

$= 12,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

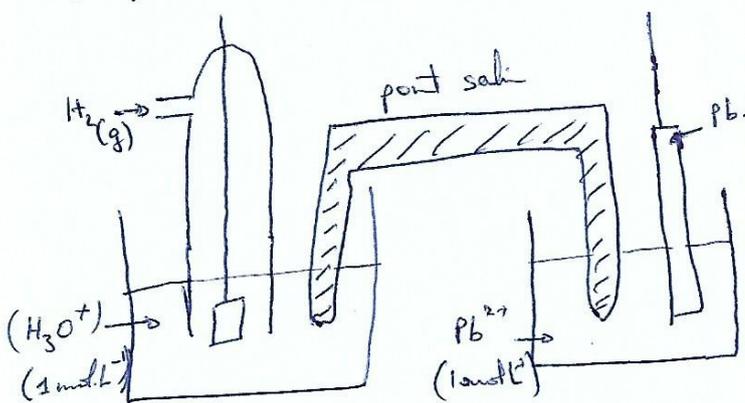
$[Co^{2+}]_0 = 10 \times [Ni^{2+}]_0$

$= 12,35 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$= 0,1235 \text{ mol.L}^{-1}$

Ex 10

I) 1)



2) Comme les concentrations sont égales  $E = E^0$

$E = E^0(Pb^{2+}/Pb) - E^0(H_3O^+/H_2)$

$E = E^0(Pb^{2+}/Pb) - 0$

$E^0(Pb^{2+}/Pb) =$

II) 1)  $E_2 = -0,06 \text{ V} < 0$

Donc } la demi-pile à gauche est la (+) (A) contenant (Pb)

et } la demi-pile à droite est la pôle (-) (B) contenant (Sn)

2) a/ Au niveau de l'électrode (A):



Au niveau de l'électrode (B):



3)  $E_2^0 = E^0(Sn^{2+}/Sn) - E^0(Pb^{2+}/Pb)$

$E^0(Sn^{2+}/Sn) = E_2^0 + E^0(Pb^{2+}/Pb)$

$= -0,01 + (-0,13)$

$= -0,14 \text{ V}$

4) a/  $I = 0 \text{ A}$  donc  $E = E^0$ ;  $E =$   
D'après la loi de Nernst:

$E = E_2^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log k = 0 \text{ V}$

donc  $E_2^0 = \frac{0,06}{2} \cdot \log k$

$k = 10^{\frac{E_2^0}{0,03}}$

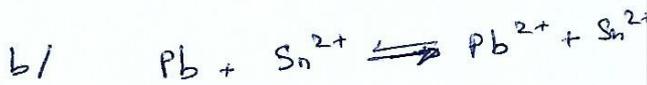
$= 0,464$

On a  $k = \frac{[Pb^{2+}]_f}{[Sn^{2+}]_f}$

ssi  $[Sn^{2+}]_f = \frac{[Pb^{2+}]_f}{k}$

$= \frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{0,464}$

$= 7,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



à  $t=0$ ,  $C_2$   $C_1$

à  $t_f$ ,  $C_2 + y_f$   $C_1 - y_f$

$\frac{[Pb^{2+}]_f}{[Sn^{2+}]_f} = \frac{C_1 + y_f}{C_2 - y_f}$

$\frac{0,1235}{7,54 \cdot 10^{-3}} = \frac{C_1 + y_f}{C_2 - y_f}$