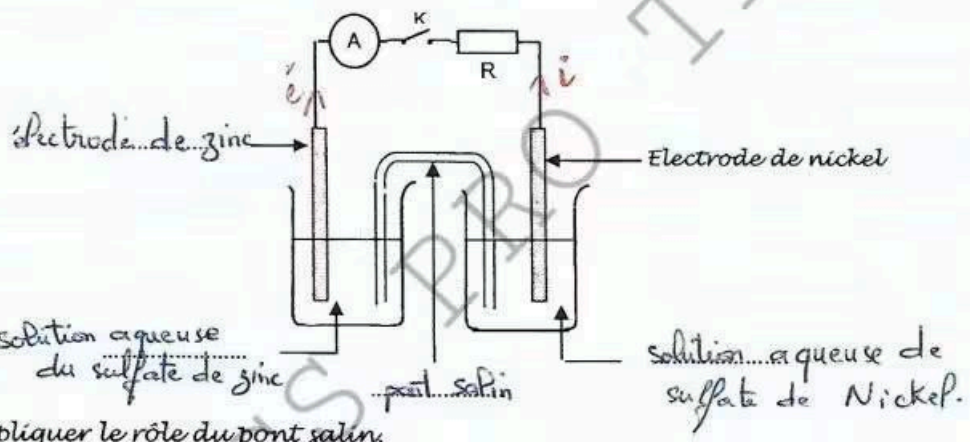
Ex 01 (Bac)

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 :

$$Zn\,(sd) + Ni^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Ni(sd)$$

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 :
   a) Indiquer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur ;
   b) Ecrire les équations des transformations qui se produisent au niveau des électrodes et en déduire l'équation de la réaction qui a lieu.

Ex 02

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

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

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

FOCUS PRO TN

c) Déterminer sa f.é.m. E si $[Ni^{2+}] = 0{,}02 mol.L^{-1}$ et $[Co^{2+}] = 0{,}1 mol.L^{-1}$.

d) Préciser les polarités des électrodes et le sens d'évolution spontané 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)

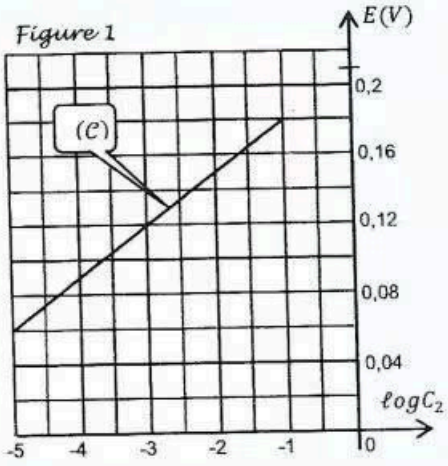
À la température 25°C, on réalise une pile électrochimique en reliant, à l'aide d'un pont salin, deux demi-pile mettant en jeu les couples Ni^{2+}/Ni et Fe^{2+}/Fe.
Les solutions dans les deux compartiments de la pile ont le même volume $V = 100\ mL$. L'une est une solution aqueuse de sulfate de fer 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 :

$$Fe\,(sd) + Ni^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ni(sd)$$

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 fém. initiale E de cette pile peut s'écrire sous la forme :
   $$E = (0{,}18 - 0{,}03\ell og C_1) + 0{,}03\ell og C_2$$
2. On fixe la valeur de C_1 ; on modifie celle de C_2 et on mesure à chaque fois la valeur de la fém. 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 $\ell og C_2$.
   a) En exploitant la courbe (C), déterminer l'expression de la fém. E en fonction de $\ell og C_2$.
   b) Déduire la valeur de C_1.

Figure 1



3. Dans ce qui suit on prendra :
   $C_1 = 0{,}1\ mol.L^{-1}$ et $C_2 = 0{,}01\ mol.L^{-1}$.
   a) Déterminer la valeur du fém. 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 Δm de l'électrode de nickel lorsque la pile ne débite plus du courant.

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

DOCS PRO TN

Ex 04

On considère les deux piles suivantes :

Pile	Symbole	$E(V)$
P_1	$Pt\|H_2(P = 1atm)\ \|H_3O^+(1mol.L^{-1})\ \|\|\ Fe^{2+}(1mol.L^{-1})\ \|Fe$	-0,44
P_2	$Fe\ \|\ Fe^{2+}(1mol.L^{-1})\ \|\|\ Cu^{2+}(1mol.L^{-1})\ \|Cu$	0,78

1. a) Faire le schéma annoté de la pile P_1.
   b) Préciser la polarité de chaque électrode et le sens des électrons dans le circuit extérieur lorsque la pile débite du courant.
   c) Ecrire les équations modélisant les transformations qui ont lieu au niveau de chaque électrode ainsi que l'équation de la réaction possible spontanément.
2. a) Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox/Red.
   b) Déduire le potentiel standard d'électrode $E^0(Fe^{2+}/Fe)$.
3. a) Montrer que le potentiel standard d'électrode $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34V$.
   b) 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^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn , on réalise à la température de $25°C$, la pile (P), dont la f.é.m. E est donnée par l'expression :

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

1. a) Ecrire l'équation associée à la pile (P),
   b) Schématiser la pile (P) et donner son symbole.

2. La mesure de E, pour $[Pb^{2+}] = 10^{-2}mol.L^{-1}$ et $[Sn^{2+}] = 1mol.L^{-1}$, donne : $-0{,}05V$.
   a) Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite du courant.
   b) Calculer la valeur de E^0.
   c) Déterminer la valeur du potentielle standard du couple Sn^{2+}/Sn, sachant que celle du couple Pb^{2+}/Pb est : $-0{,}13V$.
3. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation associée à (P).
4. Après une certaine durée de fonctionnement, la pile (P) ne débite plus.
   a) Calculer les concentrations en ions Pb^{2+} et Sn^{2+} de (P) à cet instant.
   b) Préciser l'effet de l'ajout d'une faible quantité d'une solution de sulfate de plomb, dans le compartiment correspondant au couple Pb^{2+}/Pb, sur le fonctionnement de la pile et sur sa polarité. On négligera la variation du volume de la solution de Pb^{2+}.

✓ 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.

DOC SCI PRO TN

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.
   a) Rappeler la formule de Nernst.
   b) 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.

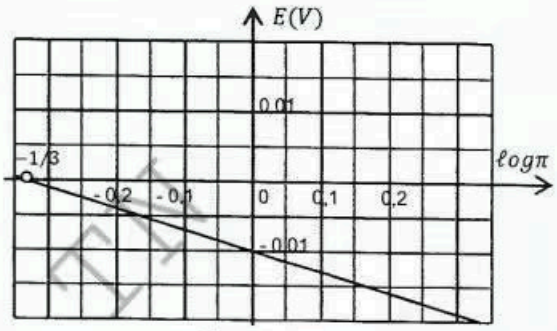


Figure 1

2. On fixe $C = 0,20\ mol.L^{-1}$
   a) Montrer que la réaction dans le sens inverse est spontanée.
   b) 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 figure1).

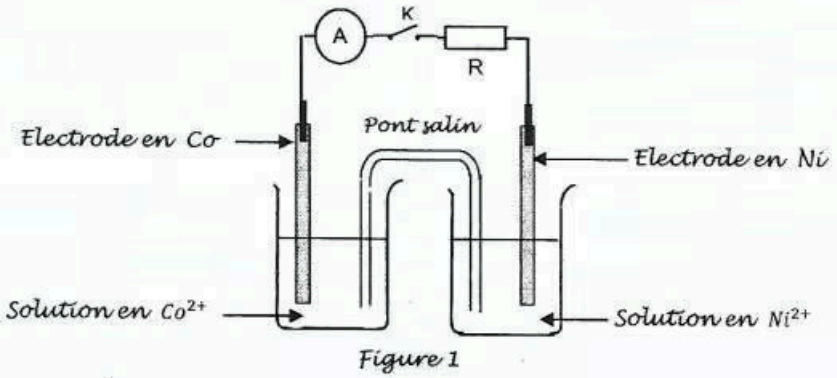


Figure 1

DOSS PRO TLE

- ✓ *L'équation chimique associée à cette pile est :* $Co + Ni^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Ni$.
- ✓ *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 :*

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

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

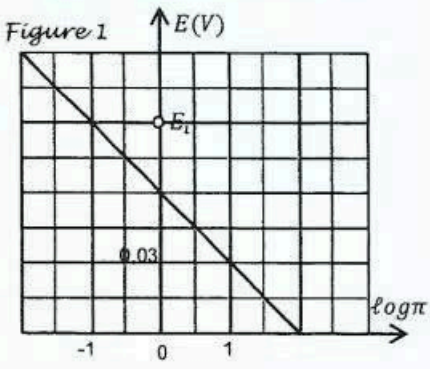
1. *Donner le symbole de la pile (P).*
2. *L'interrupteur (K) est ouvert. La mesure de la fém. initiale de cette pile, à l'aide d'un voltmètre de très grande résistance, donne :* $E_i = -0{,}01\ V$.
   a) *Préciser, en le justifiant, le pole positif de la pile (P).*
   b) *Déterminer la valeur de* E^0 *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 :* $\frac{[Co^{2+}]_0}{[Ni^{2+}]_0} = 10$
3. *L'interrupteur (K) est fermé.*
   a) *Ecrire 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* Co^{2+} *prend la valeur* $90{,}5.10^{-2} mol.L^{-1}$.
      b_1 – *Montrer que les concentrations molaires initiales des ions* Co^{2+} *et* Ni^{2+} *vérifient La relation suivante :* $[Co^{2+}]_0 + [Ni^{2+}]_0 = 1{,}10\ mol.L^{-1}$.
      b_2 – *Déduire de ce qui précède les valeurs de* $[Co^{2+}]_0$ *et* $[Ni^{2+}]_0$.

Ex 08

On réalise à 25°C, une pile électrochimique de symbole : $Co \mid Co^{2+}(C_1) \parallel Ni^{2+}(C_2) \mid Ni$.

1. a) *Faire un schéma de la pile.*
   b) *Ecrire 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* C_1 *et* 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* $log\pi$ (π *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. Déduire la polarité de la pile, le sens du courant, le sens du mouvement des électrons et l'équation de la réaction spontanée.*

Figure 1



DOCS PRO TN

3. Apres une durée Δt la fém. s'annule, la concentration molaire des ions Co^{2+} devient : $C'_1 = [Co^{2+}] = 0{,}49\ mol.L^{-1}$.
   a) Déterminer la concentration molaire $C'_2 = [Ni^{2+}]$.
   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 Δt.
      ✓ On donne : $M(Co) = 50\ g.mol^{-1}$; $V = 50\ mL$.
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°C, une pile électrochimique (P) à laquelle associée l'équation :

$$Ni + Co^{2+} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Ni^{2+} + Co$$

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 Ni^{2+} et en Co^{2+} deviennent respectivement égales à $24{,}3.10^{-3}\ mol.L^{-1}$ et à $0{,}113\ mol.L^{-1}$.
   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 Ni^{2+} et en 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 $(V_{(Co)} - V_{(Ni)})$ aux bornes de la pile (P) donne la valeur $U_0 = 0{,}01V$. 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 $[Ni^{2+}]_0$ et $[Co^{2+}]_0$ sont telles que : $[Ni^{2+}]_0 < [Co^{2+}]_0$.
   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 $[Ni^{2+}]_f$ sont tels que : $[Ni^{2+}]_f \approx 2{,}06y_f$
   c) Sachant que $[Ni^{2+}]_f = 24.10^{-3} mol.L^{-1}$, déterminer les concentrations initiales $[Ni^{2+}]_0$ et $[Co^{2+}]_0$

Ex 10 (Bac)

Toutes les solutions sont réalisées à la température de 25°C.

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

$$Pt|H_2(P = 1atm)|H_3O^+(1mol.L^{-1}) \parallel Pb^{2+}(1mol.L^{-1})|Pb$$; sa fém. vaut $E_1 = -0{,}13V$.

1. Donner le schéma annoté de cette pile.

DOCS PRO TN

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

II - Maintenant, on réalise la pile électrochimique (P_2) constituée de deux demi-piles (A) et (B) qui communique 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 $E_2^0 = -0{,}01V$.

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 Δt de fonctionnement de la pile (P_2) , on constate que l'intensité I du courant électrique s'annule lorsque $[Pb^{2+}] = 3{,}5.10^{-3} mol.L^{-1}$, 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 apparait à la surface de l'une des électrodes pendant la durée Δt, sachant que les masses molaires sont $M(Pb) = 207g.mol^{-1}$ et $M(Sn) = 119g.mol^{-1}$.
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°C, on réalise la pile électrochimique symbolisée par : $Fe \mid Fe^{2+}(C_1)) \parallel Cd^{2+}(C_2)) \mid Cd$

On donne : la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à cette pile est : $K = 21{,}54$; $C_1 = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. ; $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44V$.

1. Ecrire l'équation chimique associée à la pile.
2. a) Déterminer la valeur du potentiel standard $E^0(Cd^{2+}/Cd)$.
   b) Déduire, en le justifiant, lequel parmi les deux réducteurs Fe et Cd est le plus fort.

EDUCPRO.TN

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 $y = 2{,}49.10^{-2} mol.L^{-1}$.
   a) Préciser, en le justifiant, la polarité de la pile.
   b) Ecrire alors l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite du courant électrique.
   c) Exprimer la fém. E_1 de la pile en fonction de C_1, C_2 et y.
   d) 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 : $C < 4{,}9.10^{-3} mol.L^{-1}$.

Ex 12 (Bac)

A 25°C, on réalise la pile électrochimique symbolisée (P) symbolisée par :

$$Ni \mid Ni^{2+}(C_1)) \parallel Co^{2+}(C_2)) \mid Co$$

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

1. a) Représenter un schéma légendé de la pile (P).
   b) Écrire l'équation chimique associée à cette pile.
2. 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 $\log\pi$ (π étant la fonction des concentrations).

Cette étude expérimentale a permis d'obtenir la courbe représentée sur la figure 1.

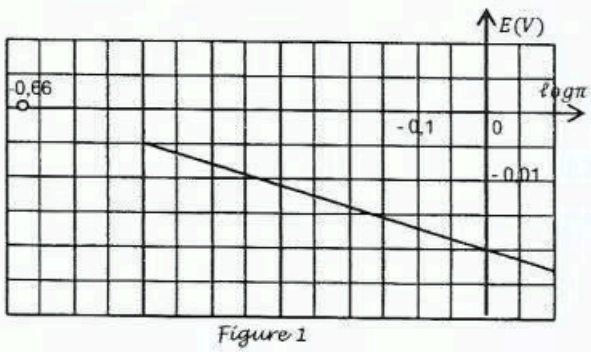


Figure 1

En exploitant cette courbe :

a) 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 ;

b) 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 $E^0_{Co^{2+}/Co}$ du couple Co^{2+}/Co.

3. A l'équilibre dynamique, la quantité de matière totale des ions Ni^{2+} et Co^{2+} dans les deux solutions est $n_T = 2{,}2.10^{-2} mol$ et le taux d'avancement final de la réaction spontanée est $\tau_f = 0{,}8$.
   a) Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique y relatif à la réaction spontanée.
   b) 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 $(V_1 = V_2 = V = 200\ mL)$. De plus, aucune des deux électrodes ne sera complètement consommée.

DOCS PRO TN

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) $E = V_{b(Ni)} - V_{B(Zn)} = 0,5\,V > 0$.

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

3) D'après la loi de Nerst

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

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

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

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

$= -0,26 - 0,5$

$= -0,76\,V$.

4) a/ Comme $E > 0$.

alors $\begin{cases} i \text{ circule de } (Ni) \to (Zn). \\ \acute{e} \text{ " de } (Zn) \to (Ni) \end{cases}$

Le pont salin est inutile.

b/ $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$: oxydation

$Ni^{2+} + 2\acute{e} \longrightarrow Ni$: réduction

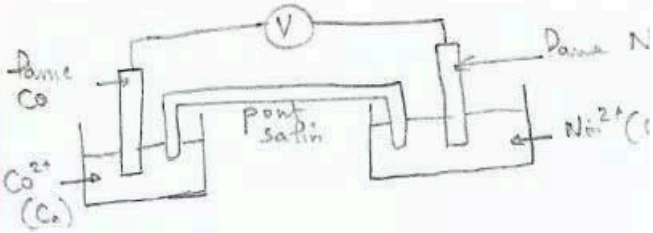
$Zn + Ni^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Ni$.

Ex 2

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

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

2) a/ $Co \mid Co^{2+}(C_1) \,||\, Ni^{2+}(C_2) \mid Ni$



b/ $Co + Ni^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Ni$

c/ D'après la loi de Nerst :

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

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

$E = 0,28 - 0,25 - 0,03 \log \frac{0,1}{0,02}$

$= 9.10^{-3}\,V$.

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

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

$Co + Ni^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Ni$.

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

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

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

$= 10$

f)

	Co +	Ni^{2+} ⟶	Co^{2+} +	Ni
à $t=0$		$0,02$	$0,1$	
à $t=t_f$		$0,02 - y_f$	$0,1 + y_f$	

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

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

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

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

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

$= 9,09.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

$[Ni^{2+}]_{éq} = 0,0109\ mol.L^{-1}$

DOCS PRO TN

Ex 3)

1) a/ $Fe \mid Fe^{2+}(C_1) \parallel Ni^{2+}(C_2) \mid Ni$.

b/ D'après la loi de Nernst :

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

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

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

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

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

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

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

$$\log C_1 = -1$$

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

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

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

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

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

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

b/ ~~$K = 10^6 > 10^4$~~.

~~La réaction est totale dans le sens~~

$$\pi = \frac{C_2}{C_1} = 10 < K$$

~~La réaction se produit spontanément~~ dans le

b2/

	Fe +	Ni^{2+} ⟶	Fe^{2+} +	Ni
à $t=0$		C_2	C_1	
à $t=t_f$		$C_2 - y_f$	$C_1 + y_f$	

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

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

$C'_1 = C_1 + y_f$

$= 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$.

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

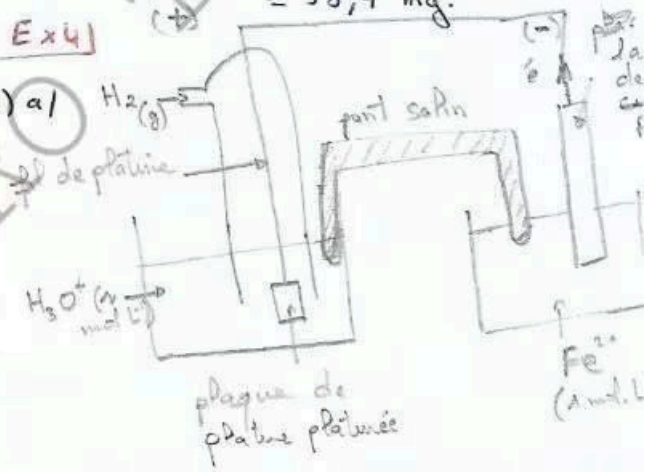
$= 0,01 \times 58,7 \times 0,1$

$= 0,0587 \text{ g}$

$= 58,7 \text{ mg}$.

Ex 4)

1) a/



~~$2H_2O + 2\acute{e} \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$: réduc~~

b/ Le schéma

c/ $H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2\acute{e}$: oxyd.

$Fe^{2+} + 2\acute{e} \rightleftharpoons Fe$: réduct°

$Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + Fe$

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

$Fe + 2H_3O^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O$.

DOCS PRO TN

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 $E(P_2) = E^\circ$

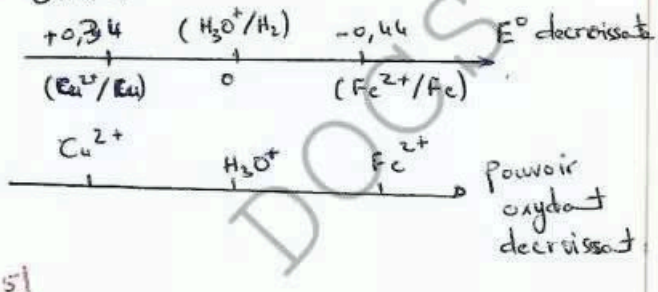
Car $C(Fe^{2+}) = C(Cu^{2+})$.

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

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

$= 0,34\ V$

b/ On a :

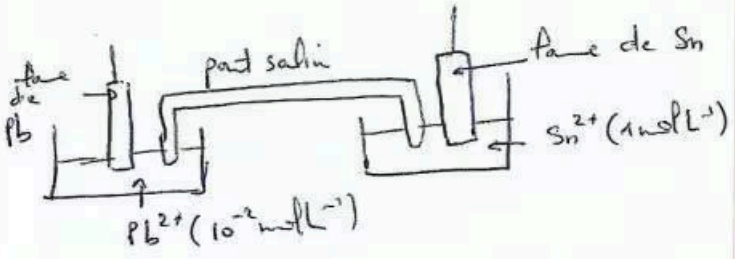


Ex 5

1) a/ $Pb + Sn^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + Sn$

Car $\pi = [Pb^{2+}]/[Sn^{2+}]$.

b/ $Pb \mid Pb^{2+}\ (10^{-2}\ mol.L^{-1}) \parallel Sn^{2+}\ (1\ mol.L^{-1}) \mid Sn$



(P)

2) $E < 0$.

donc la réaction se produit spontanément dans le sens inverse

$Sn + Pb^{2+} \longrightarrow Sn^{2+} + Pb$.

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/ On a $E^\circ = E^\circ(Sn^{2+}/Sn) - E^\circ(Pb^{2+}$

$E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = E^\circ + E^\circ(Pb^{2+}/Pb$

$= -0,11 - 0,13$

$= -0,24\ V.$

3) Pour $\pi = K$, $E = 0\ V$

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

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

$= 2,154 \cdot 10^{-4}$

4) ~~Sn + Pb2+~~

a/

	$Pb + Sn^{2+} \rightleftharpoons$	$Pb^{2+} + Sn$
à $t = 0$		10^{-2}
à $t = t_f$	$1 + y_f$	$10^{-2} - y_f$

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

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

$K + K y_f - 10^{-2} + y_f = 0.$

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

$y_f = 9,78 \cdot 10^{-3}\ mol\ L^{-1}.$

$\Rightarrow [Pb^{2+}]_{éq} = 2,17 \cdot 10^{-4}\ mol\ L^{-1}.$

$[Sn^{2+}]_{éq} = 1,00978\ mol\ L^{-1}$

b/

DOCS PRO TN

Ex 6

a/ $E^\circ = E - \log \pi$.

b/ ✓ pour $\log \pi = 0$,

$E^\circ = E$

$= -0,01$ V.

✓ pour $\pi = k$, $E = 0$.

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

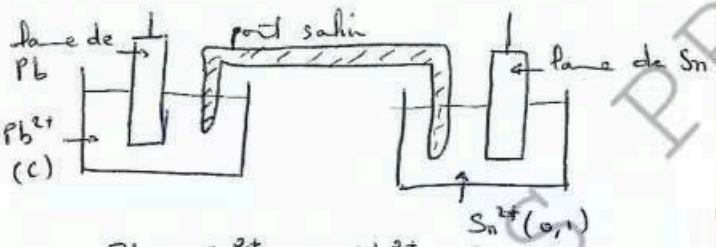
$k = 0,464$

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

$= E^\circ$.

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

d/ $Pb \mid Pb^{2+}(C) \,||\, Sn^{2+}(0,1\ mol.L^{-1}) \mid Sn$



$Pb + Sn^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + Sn$.

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

a/ ~~$\log \pi = \log \frac{C}{0,1}$~~.

~~$= 3$~~.

On a $\pi = \frac{C}{[Sn^{2+}]} = 2 > k$.

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

b/

	Pb +	Sn^{2+} $\rightleftharpoons$	Pb^{2+} +	Sn
à $t=0$		0,1	0,2	
à $t=t_f$		$0,1+y_f$	$0,2-y_f$	

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

$0,1k + k y_f - 0,2 + y_f = 0$.

$y_f = \frac{0,2-0,1k}{1+k} = 0,105$ mol.L^{-1}

$[Sn^{2+}]_{éq} = 0,2 + 0,105$

$= 0,205$ mol.L^{-1}

$[Pb^{2+}]_{éq} = 0,2 - 0,105$

$= 0,095$ mol.L^{-1}.

3)

Ex 7

1) $Co \mid Co^{2+}([Co^{2+}]_0) \,||\, Ni^{2+}([Ni^{2+}]_0) \mid$

2) ✓ $E_i = -0,01$ V < 0.

donc { le pôle positif est le pôle gauche (
" " négatif " " " droite (

b/ pour $\pi = k$, $E = 0$.

donc $E^\circ = 0,03 \log k$.

$E^\circ = 0,03 \log 4,64$

$E^\circ = 0,02$ V.

On a $E^\circ > 0$

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

D'où Co est plus réducteur que Ni

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

ssi $\log \pi = (E^\circ - E_i) \times \frac{1}{0,03}$

$\log \pi = 1$

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

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

$Ni + Co^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Co$.

b/

	Ni^{2+} +	Co $\rightleftharpoons$	Co^{2+} +	Ni
à $t=0$	$[Ni^{2+}]_0$		$[Co^{2+}]_0$	
à $t=t_f$	$[Ni^{2+}]_0 + y_f$		$[Co^{2+}]_0 - y_f = 0,09$ mol.L^{-1}	

DOCS PRO TN

On a $[Co^{2+}]_0 - y_f = 0,0905 \text{ mol.L}^{-1}$

sig $y_f = [Co^{2+}]_0 - 0,0905.$

$$K_1 = \frac{[Co^{2+}]_0 - y_f}{[Ni^{2+}]_0 + y_f}$$

sig $K_1[Ni^{2+}]_0 + K y_f - [Co^{2+}]_0 + y_f = 0.$

$0 = K_1[Ni^{2+}]_0 + K_1.[Co^{2+}]_0 - 0,0905.K_1 - [Co^{2+}]_0 + [Co^{2+}]_0 - 0,0905$

$K_1([Ni^{2+}]_0 + [Co^{2+}]_0) = 0,0905.(K+1)$

$[Ni^{2+}]_0 + [Co^{2+}]_0 = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}.$

b/ On a $\frac{[Co^{2+}]_0}{[Ni^{2+}]_0} = 10.$

ssi $[Co^{2+}]_0 = 10.[Ni^{2+}]_0$

D'où $[Ni^{2+}]_0 + 10[Ni^{2+}]_0 = 0,11$

$[Ni^{2+}]_0 = \frac{0,11}{11}$

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

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

Exo 8

b/ $Co + Ni^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Ni.$

c/ D'après la loi de Nerst :

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

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

d'où $\log\pi = \log K = 2$

$K = 100.$

méthode 1

b/ pour $\log\pi = 0$, $E^\circ = E$

$= 0,06 \text{ V}.$

méthode 2

pour $\pi = K$, $E = 0$

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

$= 0,06 \text{ V}.$

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

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

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.

{ i : (+) → (-) <=> { i : (Ni) → (Co)
{ é : (-) → (+) <=> { é : (Co) → (Ni)

3) a/ On a $K = \frac{C'_1}{C'_2}$

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

$= 0,49.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$

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

	Co +	Ni^{2+} ⟶	Co^{2+} +	Ni
à t=0		C_2	C_1	
à t=t_f		$C'_2 = C_2 - y_f$	$C'_1 = C_1 + y_f$	

On a $C'_2 + C'_1 = C_2 - y_f + C_1 + y_f$

$= C_2 + C_1.$

donc la somme des concentrations est toujours constante.

On a $\frac{C_1 + y_f}{C_2 - y_f} = K.$

donc $KC_2 - Ky_f = y_f + C_1$

$y_f = \frac{KC_2 - C_1}{1+K}$

On a $C'_1 - C'_2 = 2y_f$

ssi $y_f = \frac{1}{2}(0,49 - 0,49.10^{-2})$

$= 0,24255 \text{ mol.L}^{-1}.$

DOCS PRO TN

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 $n = \frac{m}{M} = C.V$

$m = C.V.M$.

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

$= y_f . V.M$

$= 0,24255 \times 50 \times 50.10^{-6}$

$= 0,6.10^{-3}$ kg

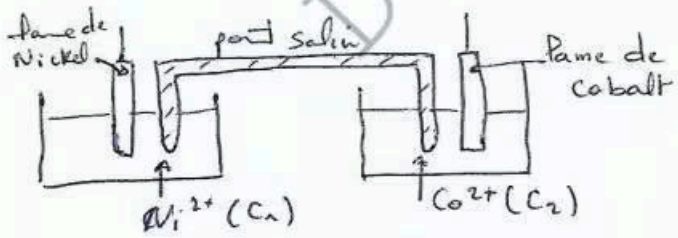
$= 0,6$ g.

4) Lorsqu'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'à-d le sens inverse de l'équation chimique associée à la pile.

Ex 9

1) $Ni \mid Ni^{2+}(C_1) \parallel Co^{2+}(C_2) \mid Co$



2) a/ $K_{(1)} = \frac{[Ni^{2+}]_{éq}}{[Co^{2+}]_{éq}}$

$= \frac{243.10^{-3}}{0,113}$

$= 0,215$.

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

b/ D'après la loi de Nerst

$E = E° - 0,03 . \log \pi$.

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

d'où $E° = 0,03 . \log K_{(1)}$

$= 0,03 . \log 0,215$

$= -0,02$ V.

$E° < 0$

ssi $E°(Co^{2+}/Co) < E°(Ni^{2+}/Ni)$

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 spontanément dans le sens (2).

D'où la réaction:

$Ni^{2+} + Co \longrightarrow Co^{2+} + Ni$

est la réaction qui a rendu la pile usée.

3) a/ On a $E = U_0 = 0,01 V > 0$.

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		$Ni + Co^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Co$	
état	avancement volumique	concentrations molaires	
initial	0	$[Co^{2+}]_0$	$[Ni^{2+}]_0$
intermédiaire	y_t	$[Co^{2+}]_0 - y_t$	$[Ni^{2+}]_0 + y$
final	y_f	$[Co^{2+}]_0 - y_f$	$[Ni^{2+}]_0 +$

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

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

Or $E_i = E° - 0,03 . \log \pi_i$

$(E° - E_i) / 0,03$

DOCS PRO TN

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$= 12,35.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

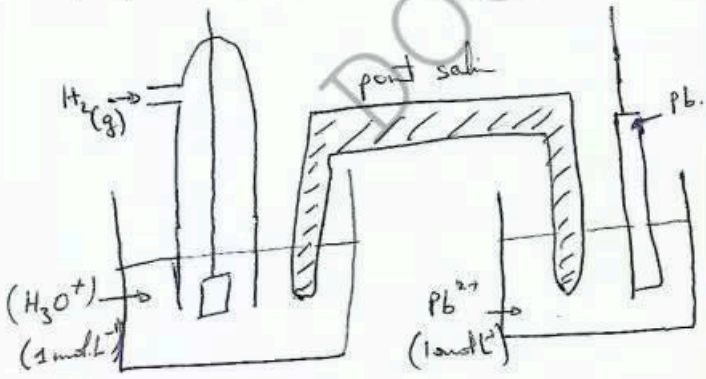
$[Co^{2+}]_0 = 10 \times [Ni^{2+}]_0$

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

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

Ex 10

I) 1)



2) Comme les concentrations sont égales $E = E^\circ$.

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

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

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

II) 1) $E_2 = -0,04 \text{ V} < 0$.

Donc { la demi-pile à gauche est la pile (+) (A) contenant (Pb)
et { la demi-pile à droite est la pile (-) (B) contenant (Sn).

2) a/ Au niveau de l'électrode (A):

$Pb^{2+} + 2é \longrightarrow Pb$: oxydation

Au niveau de l'électrode (B):

$Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2é$: reduct

b/ $Sn + Pb^{2+} \longrightarrow Sn^{2+} + Pb$

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

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

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

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

4) a/ $I = 0A$ donc $E = E$; $E = 0$

D'après la loi de Nernst:

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

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

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

$= 0,464$.

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

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

$= \frac{3,5.10^{-3}}{0,464}$

$= 7,54.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

b/

	Pb +	Sn^{2+} ⇌	Pb^{2+} +	Sn^{2+}
à $t=0$,		C_2		C_1
à t_f,		$C_2 + y_f$		$C_1 - y_f$

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

ssi $k C_2 + k y_f = C_1 - y_f$

DOCS PRO TN