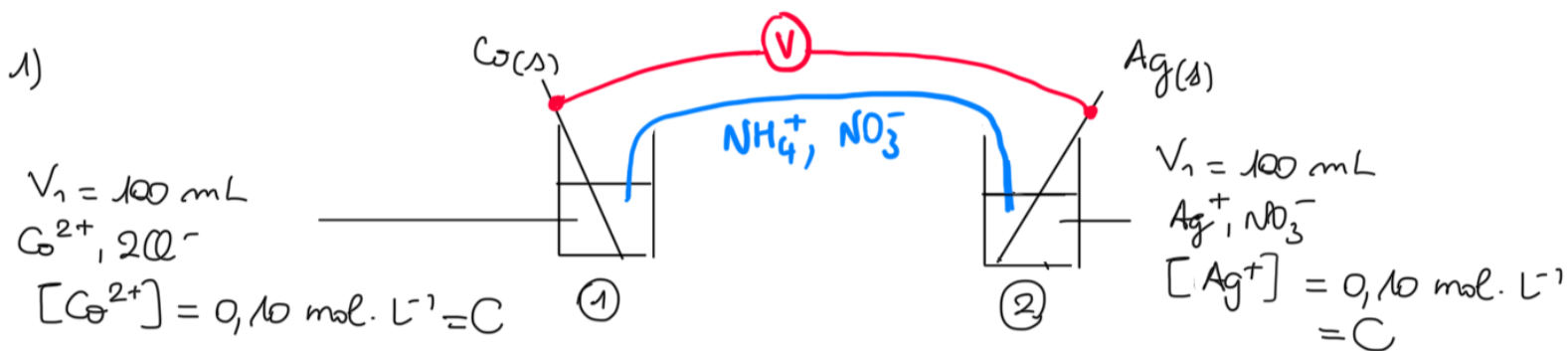


Autour du Cobalt (CCS2)

Intro: par l'étude de piles électrochimiques, on détermine expérimentalement
↳ mesure de fém

ment des constantes thermodynamiques:

- potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Co}_{(\text{s})}$
- produit de solubilité du précipité $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$



2) Le pont salin assure l'électroneutralité des solutions

(les cations du pont se dirigent vers la cathode où les cations de la solution sont consommés)
 (les anions du pont se dirigent vers l'anode où les anions de la solution sont consommés)

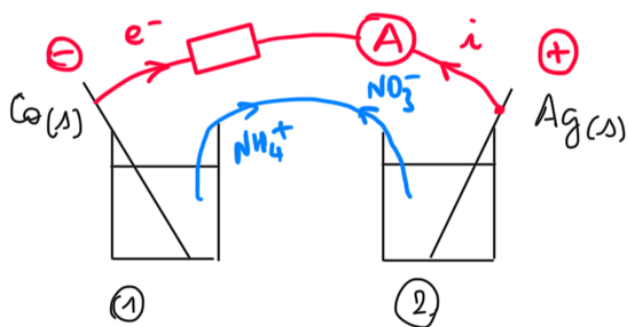
et permet la circulation du courant électrique en fermant le circuit.

Si le pont contient des ions Br^- alors ils réagiraient avec Ag^+ pour former $\text{AgBr}_{(\text{s})}$ (cf donnée)

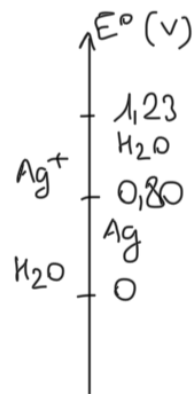
↳ perturbe l'étude de la pile.

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Br}^-]_{\text{eq}} = 10^{-12,3}$$

3) - Electrode \oplus : $\text{Ag}_{(\text{s})}$



inventaire des espèces	
ox	réd
Ag^+	$\text{Ag}_{(\text{s})}$
Co^{2+}	$\text{Co}_{(\text{s})}$
H_2O	H_2O

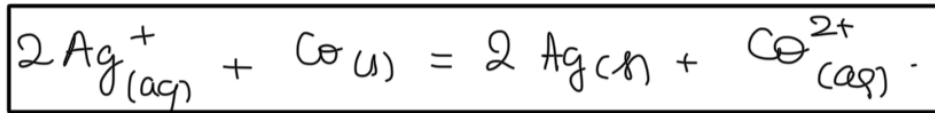


hyp: $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) < E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ (*).

\Rightarrow { ox le \oplus fort: Ag^+
 { réd le \oplus fort: $\text{Co}_{(\text{s})}$

les e^- sont donc libérés en (1) : $\text{Co}(s) = \text{Co}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \times 1$
 et sont consommés en (2) : $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- = \text{Ag}(s) \times 2$

d'où l'éq bilan de fondement de la pile :



(1) lieu d'une oxydation \rightarrow anode

(2) réduction \rightarrow cathode

4a) Relation de Nernst à $T = 25^\circ\text{C} \Rightarrow \alpha = 0,06\text{V}$

$$\begin{cases} E_1 = E_1^0 + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{C^0} \\ E_2 = E_2^0 + \alpha \log \frac{[\text{Ag}^+]}{C^0} \end{cases} \quad \text{avec } C^0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{e = E_2 - E_1 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}] C^0}}$$

b) On a
$$\boxed{E_1^0 = E_2^0 - e + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}] \cdot C^0}}$$

Ans:
$$E_1^0 = 0,80 - 1,05 + 0,03 \log \frac{0,1^2}{0,1 \times 1}$$

$$\boxed{E_1^0 = 0,80 - 1,05 - 0,03 = \underline{\underline{-0,28\text{V}}}}$$

\rightarrow l'hyp (*) est ainsi validée.

5) On a : $e_{\text{éq}} = 0$ et $K^0 = Q_{\text{r,éq}}$ (LAM)

avec les relations de Nernst (4a), on obtient

$$0 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{\alpha}{2} \log \frac{1}{K^0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\log K^0 = \frac{2}{\alpha} (E_2^0 - E_1^0)}$$

Av: $\log K^{\circ} = \frac{0,80 + 0,28}{0,03} = \frac{1,08}{0,03} = 36$

$\Rightarrow K^{\circ} = 10^{36} > 1$ cohérent pour une pile
 $> 10^3$ réac: totale

NB: autre raisonnement possible avec

$\Delta_{1/2} G_1^{\circ} = -2FE_1^{\circ}$ (red° de Co^{2+})

$\Delta_{1/2} G_2^{\circ} = -FE_2^{\circ}$ (red° de Ag^+)

$\Delta_r G^{\circ} = -\Delta_{1/2} G_1^{\circ} + 2 \Delta_{1/2} G_2^{\circ} = 2F(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})$

et $\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$

d'où $-RT \ln K^{\circ} = 2F(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})$

$\Rightarrow \ln K^{\circ} = \frac{2F}{RT} (E_2^{\circ} - E_1^{\circ})$

et $\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 \Rightarrow \frac{F}{RT} = \frac{\ln 10}{\alpha}$

$\Rightarrow \ln K^{\circ} = \frac{2}{\alpha} (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) \cdot \ln 10 \rightarrow$ cohérent

6).	$2Ag^+$	+	$Co(s)$	=	$2Ag(s)$	+	$Co^{2+}(aq)$
at=0	CV		excès		excès		CV
EF	$CV - 2Sf$		"		"		$CV + Sf$

Puisque $K^{\circ} > 10^3$, on considère la réac: cō étant totale

avec Ag^+ réactif limitant $\Rightarrow Sf \approx \frac{CV}{2}$

On a alors $m(Co^{2+})_f = \frac{3}{2} CV = \frac{3}{2} \times 0,10 \times 0,1 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol

Pour déterminer la qre d' Ag^+ très faible restante, on utilise

$K^{\circ} = \frac{[Co^{2+}]_f \cdot C^{\circ}}{[Ag^+]_f^2}$ $\Rightarrow [Ag^+]_f = \sqrt{\frac{[Co^{2+}]_f \cdot C^{\circ}}{K^{\circ}}}$

$\Rightarrow [Ag^+]_f = \sqrt{\frac{\frac{3CV}{2} \cdot C^{\circ}}{K^{\circ}}}$

$$\text{AN: } [Ag^+]_f = \sqrt{\frac{1,5 \times 0,1 \times 1}{10^{36}}} = \sqrt{15 \cdot 10^{-38}}$$

$$[Ag^+]_f \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{n(Ag^+)_f = [Ag^+]_f \cdot V = 4 \cdot 10^{-20} \text{ mol.}}$$

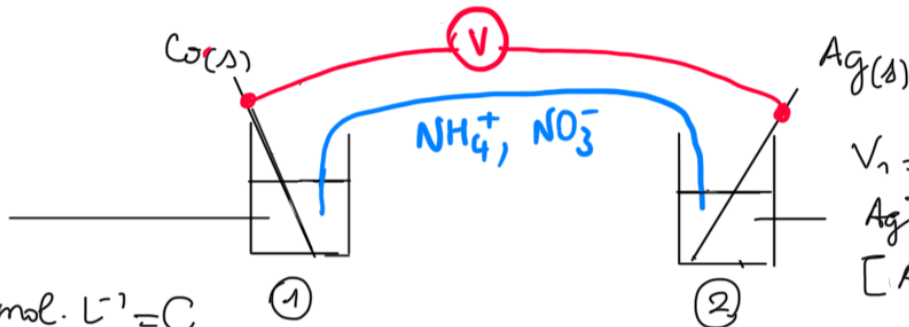
7)

$$V_1 = 100 \text{ mL}$$

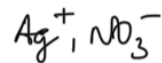
$$Co^{2+}, 2Cl^-$$

$$[Co^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C$$

$$+ Na^+, HO^- \rightarrow pH = 9,3$$



$$V_1 = 100 \text{ mL}$$



$$[Ag^+] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C$$

$$e' = 1,18 \text{ V}$$

On a toujours $e' = E_2^0 - E_1^0 + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[Ag^+]^2}{[Co^{2+}] \cdot C^0}$ concentrations à l'équilibre de l'ajout de soude

d'où $-\log \frac{[Ag^+]^2}{[Co^{2+}]_{\text{éq}} \cdot C^0} = \frac{2}{\alpha} (E_2^0 - E_1^0 - e')$

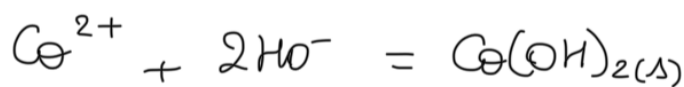
$$\Rightarrow \boxed{[Co^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{[Ag^+]^2}{C^0} 10^{\frac{2}{\alpha} (E_2^0 - E_1^0 - e')}}}$$

$$\text{AN: } [Co^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{0,1^2}{1} 10$$

$$[Co^{2+}]_{\text{éq}} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(0,80 + 0,28 - 1,18) / 0,03$$

8) On a la réac^o de précipitation qui a lieu lors de l'ajout de soude:



Le produit de solubilité de $Co(OH)_2(s)$ est la cste de l'équilibre inverse (dissolut. de $Co(OH)_2(s)$) ainsi

$$LAM: K_s = ([Co^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}^2) \cdot \frac{1}{C^0}$$

On a $[HO^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e \cdot C^0}{[H^+]_{\text{éq}}}$ (K_e produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$)

et $[H^+] = C_0 \cdot 10^{-pH}$

$$\text{ainsi } \boxed{K_s = [Co^{2+}]_{\text{éq}} \cdot \left(\frac{K_e}{10^{-pH}} \right)^2 \cdot \frac{1}{C^0}}$$

Ans: $\left[K_D = 4,6 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-9,3}} \right)^2 = 1,8 \cdot 10^{-15} \right]$

air $\boxed{pK_D = 14,7}$

Rg: tables $K_D = 6 \cdot 10^{-15}$; $pK_D = 14,9 \rightarrow \text{OK}$