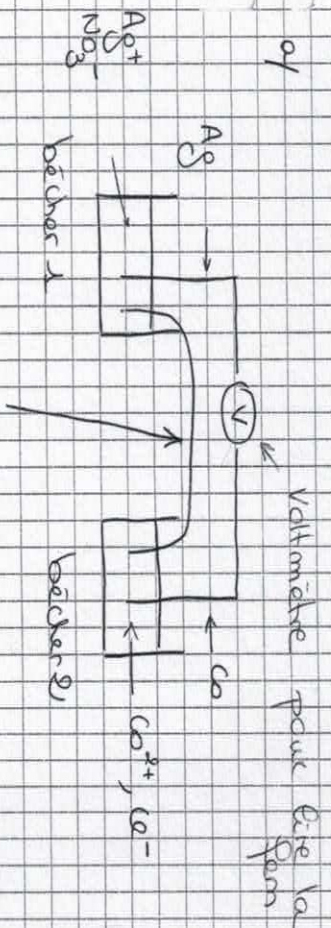


## Exercice 6 Applications des piles.

a)



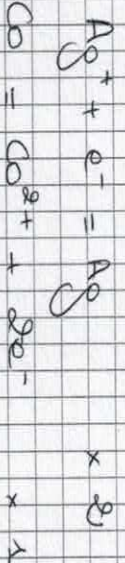
pont salin qui permet de former le circuit

b) Si l'électrode d'argent est le pôle  $\oplus$  c'est la cathode  $\rightarrow$  il se produit une réduction (moyen électrochimique)  
Seul un oxydant peut être réduit  
$$Ag^+ + e^- = Ag$$

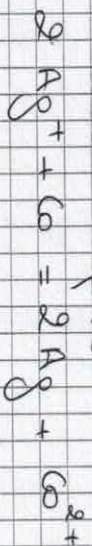
A l'anode, pôle  $\ominus$ , il se produit une oxydation. Pour savoir le couple à considérer, il faut être énoncé. A la question  $\rightarrow$ , on parle du couple  $Co^{2+}/Co$ .

Oxydation du réducteur  
donc  $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$

Pour avoir la réaction dans la pile, il faut combiner ces 2  $\frac{1}{2}$  équations en faisant en sorte d'éliminer les  $e^-$



réaction dans la pile :



$\gamma$  d'énoncé nous donne la valeur de la fem  $e = E^+ - E^-$  (définition à connaître)

$E^+$  est le potentiel du couple

$Ag^+/Ag$  donné par la formule de Nernst

$$E^+ = E^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]$$

On mesure la fem lors de la fermeture du circuit - la pile me donne pas des concentrations à utiliser dans la formule de Nernst sont les concentrations initiales.

$$E^+ = 0,80 + 0,06 \log 0,1$$

$$E^- = E^0(Co^{2+}/Co) + 0,06/2 \log [Co^{2+}]$$

$$= E^0(Co^{2+}/Co) + 0,03 \log 0,1$$

$$\Rightarrow 1,05 = 0,80 + 0,06 \log 0,1 - E^0(Co^{2+}/Co) - 0,03 \log 0,1$$

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

1/ Pour calculer  $K^0$  de la réaction de la pile,  $2 Ag^+ + Co(s) = 2Ag(s) + Co^{2+}$  il faut utiliser l'égalité des potentiels à l'équilibre

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Co^{2+}/Co}$$

$$0,80 + 0,06 \log [Ag^+]_{eq} = -0,28 + 0,03 \log [Co^{2+}]_{eq}$$

$$\text{avec } K^0 = \frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ag^+]_{eq}^2} \leftarrow \text{à faire apparaître dans l'égalité}$$

des potentiels

Pour faire apparaître le coefficient sur

la conc de  $Ag^+$

$$0,06 \log [Ag^+] = 0,03 \times 2 \log [Ag^+] = 0,06 \log [Ag^+]^2$$

$$0,80 + 0,06 = 0,03 \log [Co^{2+}]_{eq} - 0,06 \log [Ag^+]_{eq}$$

$$= 0,03 \log \frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ag^+]_{eq}^2}$$

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

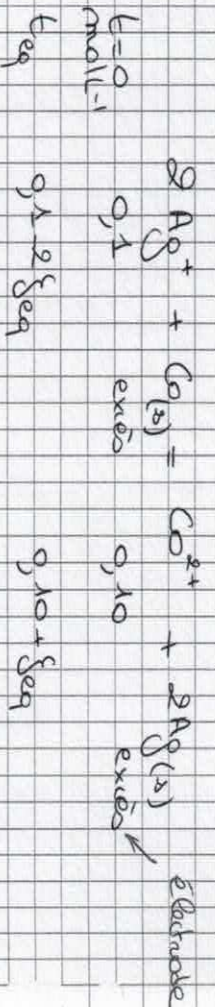
$$K^0 = 10^{(0,80 + 0,06) / 0,03} = 10^{30}$$

et lorsque la pile est usée, c'est

qu'on est à l'équilibre

→ Méthode classique réaction →

taboureaux d'avancement → utilisation de  $E^0$



Vue  $K^0$ , on peut considérer la réaction comme totale

$$0,1 - 2\xi_{eq} = 0 \quad \xi_{eq} = 0,05 \text{ mol·L}^{-1}$$

$$E_{eq} = 0 \quad \underline{0,15 \text{ mol·L}^{-1}}$$

Calculable grâce à  $K^0$

$$10^{36} = \frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ag^+]_{eq}^2} = \frac{0,15}{[Ag^+]_{eq}^2}$$

$$[Ag^+]_{eq} = \sqrt{\frac{0,15}{10^{36}}} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ mol·L}^{-1}$$

On avait raison de considérer la réaction comme totale

### Exercice F Application piles.

bécher A : 20 ml de  $Fe^{2+}$  à  $0,10 \text{ mol·L}^{-1}$

20 ml de  $Fe^{3+}$  à  $0,20 \text{ mol·L}^{-1}$

bécher B : 20 ml de  $Fe^{2+}$  à  $0,20 \text{ mol·L}^{-1}$

20 ml de  $Fe^{3+}$  à  $0,10 \text{ mol·L}^{-1}$

⇒ on forme bien une pile car

les potentiels de  $Fe^{3+} | Fe^{2+}$  ne sont pas

les mêmes dans les 2 béchers ⇒ il y

a) donc une différence de potentiel

de couple qui ultérieurement est

$$E_A = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A}$$

$$E_B = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B}$$

$$E_A - E_B = 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A} - \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B}$$

Avec  $[\text{Fe}^{3+}]_A = \frac{20 \times 0,20}{30}$

$$[\text{Fe}^{2+}]_A = \frac{50 \times 0,1}{30}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_B = \frac{20 \times 0,1}{30}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_B = \frac{50 \times 0,2}{30}$$

$$E_A - E_B = 0,06 \log \frac{20 \times 0,20}{50 \times 0,1} \times \frac{50 \times 0,2}{20 \times 0,1}$$

$$= 0,06 \log \frac{(0,2)^2}{(0,1)^2}$$

$$= 0,036 \text{ V}$$

donc  $E_A > E_B$

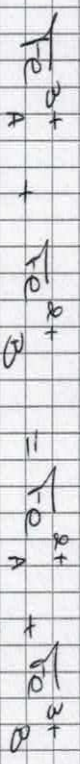
Dans une pile, le potentiel le + gd correspond au pôle ⊕

bocher A : pôle ⊕

bocher B : pôle ⊖

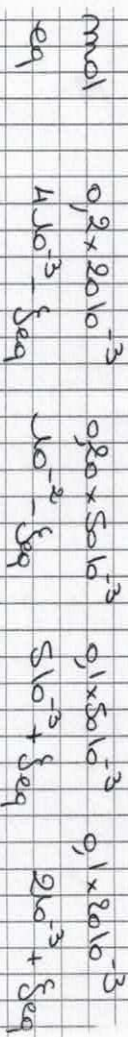
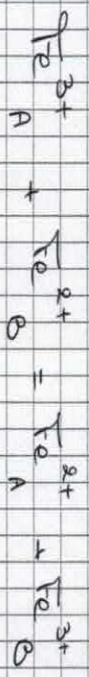
des électrons circulent de B vers A

b) Attention il faut appeler les éléments des 2 bochers.



c) Si le système n'est plus en équilibre, c'est qu'on est à l'équilibre donc

$$E_A = E_B \text{ (eq)}$$



$$E_A = E_B$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B}$$

Après simplification, on a

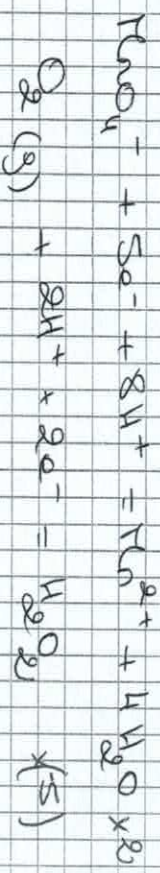
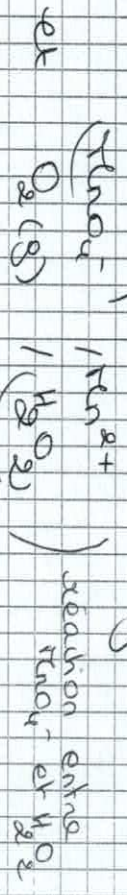
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B}$$

Comme on a un rapport de 2 concrets on peut travailler en mole (simplification du V total)

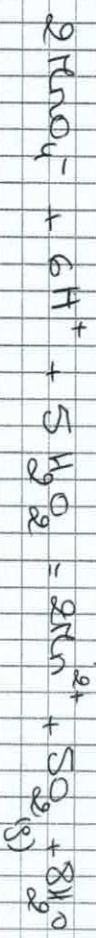
~~on peut écrire dans la relation de l'équivalence.~~

a) Tauxes commencent par écrire les 1/2 eq redox

ici 2 couples mis en jeu



Pas d'électron dans l'équation bilan.



b) Equilibre  $\Leftrightarrow$  égalité des potentiels

$$\frac{1,51 + \frac{0,06 \text{ eq}}{5} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}}{[H_2O_2]} = \frac{0,70 + \frac{0,06 \text{ eq}}{2} \frac{P_{O_2} [H^+]^2}{P_{H_2O_2}}}{P_{H_2O_2}}$$

$$\text{or } K^0 = \frac{[Mn^{2+}]^2 [P_{O_2}]^5}{P_{O_2}^5 [MnO_4^-]^2 [H^+]^6 [H_2O_2]^5}$$

entendu en joug, des puissances de force apparaît dans l'égalité des potentiels. On transpose  $\frac{0,06}{5}$  en  $\frac{0,06 \times 2}{5}$   $\rightarrow$  tenir compte dans le log

et  $\frac{0,06}{2}$  par  $\frac{0,06 \times 5}{2}$  de log

On aura alors des 2 côtés de l'équation un terme en  $\frac{0,06 \text{ eq}}{5}$

$$\frac{1,51 + \frac{0,06 \times 2}{5} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}}{[H_2O_2]} = \frac{0,70 + \frac{0,06 \text{ eq}}{2} \frac{P_{O_2} [H^+]^2}{P_{H_2O_2}}}{P_{H_2O_2}}$$

$$= \frac{1,51 + \frac{0,06 \text{ eq}}{5} \frac{[MnO_4^-]^2 [H^+]^6}{[Mn^{2+}]^2}}{[H_2O_2]} = \frac{0,70 + \frac{0,06 \times 5}{2} \frac{P_{O_2} [H^+]^2}{[H_2O_2]^5}}{P_{H_2O_2}}$$

$$= \frac{0,70 + \frac{0,06 \text{ eq}}{2} \frac{P_{O_2} [H^+]^2}{[H_2O_2]^5}}{[H_2O_2]} = \frac{0,70 + \frac{0,06 \text{ eq}}{2} \frac{P_{O_2} [H^+]^2}{[H_2O_2]^5}}{[H_2O_2]}$$

$$\Rightarrow \frac{1,51 + \frac{0,06 \text{ eq}}{5} \frac{[MnO_4^-]^2 [H^+]^6}{[Mn^{2+}]^2}}{[H_2O_2]} = \frac{0,70 + \frac{0,06 \text{ eq}}{2} \frac{P_{O_2} [H^+]^2}{[H_2O_2]^5}}{[H_2O_2]}$$

$$\frac{1,51 - 0,70 + \frac{0,06 \text{ eq}}{5} \frac{P_{O_2}^5 [Mn^{2+}]^2}{[H_2O_2]^5} - \frac{0,06 \text{ eq}}{2} \frac{P_{O_2} [H^+]^2}{[H_2O_2]^5}}{[H_2O_2]} = \frac{0,06 \text{ eq}}{5} K^0$$

$$K^0 = 10 \left( \frac{1,51 - 0,70}{0,06} \times 10 \right) = 10^{135}$$

(des constantes peuvent être très gros en redox)

$\rightarrow$  c'est bien une réaction totale qui se fait donc pour un dosage.

