

Exercice n°1 :

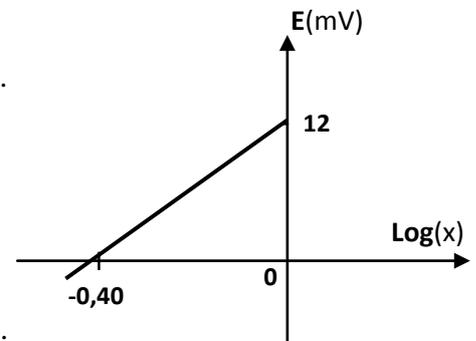
On donne $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,26\text{V}$ et $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34\text{V}$.

- 1) a. Définir le potentiel normal d'électrode $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$?
b. Schématiser la pile permettant de la mesurer.
- 2) Comparer le pouvoir réducteur des couples redox Ni^{2+}/Ni et Cu^{2+}/Cu .
- 3) On considère la pile symbolisée par : $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(10^{-3}\text{mol.L}^{-1})||\text{Ni}^{2+}(10^{-2}\text{mol.L}^{-1})|\text{Ni}$.
 - a- Représenter le schéma de cette pile.
 - b- Calculer la f.é.m. initiale E_0 de la pile.
 - c- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément quand la pile fonctionne.
 - d. Expliquer comment varie la f.é.m. E de la pile au cours de son fonctionnement.

Exercice n°2 :

On considère la pile de symbole $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0,2\text{mol.L}^{-1})||\text{Sn}^{2+}(x\text{mol.L}^{-1})|\text{Sn}$.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à cette pile.
- 2) On maintient $[\text{Pb}^{2+}] = 0,2\text{mol.L}^{-1}$ et on étudie la variation de la f.é.m. E de la pile en fonction de $\log(x)$; on obtient le graphique ci-contre.



Déterminer graphiquement la relation liant la f.é.m. de la pile E et $\log(x)$.

- 3) En déduire la valeur de f.é.m. standard E° de la pile ?
- 4) Le potentiel standard d'électrode $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,13\text{V}$, calculer $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ}$.
- 5) Comparer les pouvoirs réducteurs du plomb Pb et de l'étain Sn .
- 6) Calculer la constante d'équilibre K relative à la réaction : $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$.

Exercice n°3 :

On réalise la pile symbolisée par $\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}(C_1)||\text{Ni}^{2+}(C_2)|\text{Ni}$

- 1) a- Schématiser la pile ainsi réalisée.
b- Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à cette pile.
- 2) Pour des concentrations molaires $C_1 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 0,01\text{mol.L}^{-1}$, la mesure de la f.é.m. de la pile en circuit ouvert donne $E = -0,15\text{V}$.
 - a- Préciser, en le justifiant, le pôle positif de cette pile.
 - b- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite.
 - c- Calculer la f.é.m. standard E° de cette pile.
- 3) a- Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction chimique associée à cette pile.
b- Comparer les pouvoirs réducteurs du nickel (Ni) et de l'étain (Sn).
- 4) Après une certaine durée de fonctionnement, la f.é.m. de la pile devient égale à E° .
Déterminer à cet instant les concentrations molaires en ions Sn^{2+} et Ni^{2+} .

Exercice n°4 :

1) On réalise la pile P_1 formée par l'électrode normale à hydrogène, placée à gauche et l'électrode formée par le couple Ni^{2+} (1mol.L^{-1})/Ni, placée à droite.

La mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E_1^0 = -0,25\text{V}$; son pôle positif étant à gauche.

a- Faire un schéma, avec toutes les précisions nécessaires, de la pile P_1 .

b- Préciser le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur et en déduire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile P_1 quand elle débite.

c- Déterminer le potentiel standard d'électrode $E_{Ni^{2+}/Ni}^0$.

2) On réalise la pile P_2 en associant les deux couples redox suivants : Ni^{2+} (1mol.L^{-1})/Ni placé à gauche et Co^{2+} (1mol.L^{-1})/Co placé à droite. On donne $E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28\text{V}$.

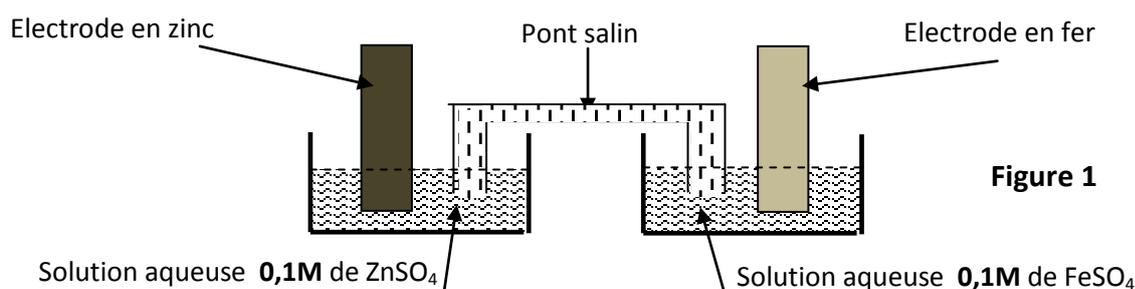
a- Donner le symbole de la pile P_2 et écrire l'équation chimique associée à cette pile.

b- Déterminer la valeur de la f.é.m. standard de la pile P_2 et la valeur de la constante d'équilibre K relative à la réaction associée à cette pile.

c- Prévoir dans quel sens va évoluer la pile P_2 en circuit fermé.

d- Calculer les concentrations molaires $[Co^{2+}]$ et $[Ni^{2+}]$ quand la pile P_2 est totalement usée.

Exercice n°5 : On réalise, à 25°C , la pile dont le schéma de la figure 1 :



A un instant t , la fem de cette pile est donnée par la relation : $E = E^0 - 0,03\log \frac{[Zn^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$.

On donne $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44\text{V}$.

1. a. Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile.

b. Quels sont les rôles du pont salin dans la pile ?

2. Dans une première expérience, on relie les deux électrodes de cette pile à un voltmètre, celui-ci indique la valeur $0,32\text{V}$.

a. Justifier que la valeur $0,32\text{V}$ représente la f.é.m. normale E^0 de la pile.

b. Calculer $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$.

c. Lequel est l'oxydant le plus fort : le Zinc ou le fer ?

3. Dans une deuxième expérience, on fait augmenter l'une des deux concentrations $[Fe^{2+}]$ ou $[Zn^{2+}]$ par addition d'un sel correspondant soit $FeSO_4$ soit $ZnSO_4$, la f.é.m. devient $E=0,35\text{V}$.

a. Préciser, en justifiant, laquelle des deux concentrations $[Fe^{2+}]$ ou $[Zn^{2+}]$ a-t-on augmentée ?

b. Déterminer sa nouvelle concentration.

4. On reprend la pile de la première expérience (question n°2) dont la fem initiale est $E=0,32\text{V}$.

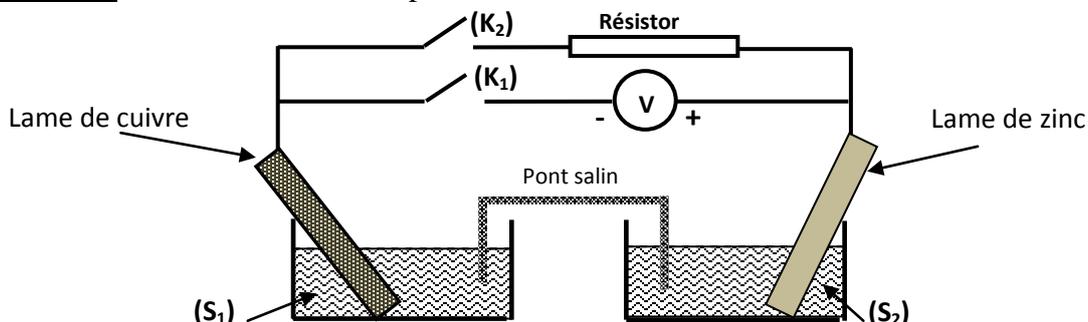
On relie à $t=0$, les deux électrodes de cette pile à un résistor. La pile débite un courant.

a. Indiquer les pôles de la pile.

- b. Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite.
 c. À un instant ultérieure $t_1 > 0$, on constate que le fem de la pile devient $E_1 = 0,29V$.
 Calculer, à cet instant, les concentrations $[Fe^{2+}]$ ou $[Zn^{2+}]$.

Dans tout l'exercice, on supposera que les volumes des solutions dans les compartiments de la pile sont égaux et restent constant et qu'aucune des deux électrodes ne disparaît au cours du fonctionnement.

Exercice n°6 : On réalise, à $25^\circ C$, la pile Daniell schématisée ci-dessous:



(S₁) : solution aqueuse de sulfate de cuivre $CuSO_4$ de concentration molaire $C_1 = 0,1 mol.L^{-1}$.

(S₂) : solution aqueuse de sulfate de zinc $ZnSO_4$ de concentration molaire C_2 inconnue.

Les volumes des solutions dans les compartiments de la pile sont égaux à 100mL et demeurent constants et qu'aucune des deux lames ne disparaît au cours du fonctionnement.

On donne les potentiels normaux des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn :

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ = 0,34 V \quad \text{et} \quad E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0,76 V$$

I/ 1. a. Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile et donner son symbole.

b. Indiquer le rôle du pont salin ?

2. L'interrupteur (K₂) étant ouvert, on ferme l'interrupteur (K₁).

Le voltmètre indique la tension $U = V_{Zn} - V_{Cu} = -1,1 V$.

a. Justifier que la valeur $U = -1,1 V$ représente la fem normale E° de la pile.

b. En déduire la valeur numérique de la concentration molaire C_2 .

II/ On ouvre l'interrupteur (K₁) et on ferme l'interrupteur (K₂).

1. a. Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit au sein la pile.

b. Montrer que cette réaction est pratiquement totale.

2. a. Expliquer comment évoluent les concentrations molaires C_1 et C_2 .

b. Déterminer les valeurs concentrations C'_1 et C'_2 respectivement des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} dans les compartiments de la pile lorsque sa f.é.m. initiale aura varié de 3%.

3. On laisse la pile débiter dans le résistor jusqu'à son épuisement total.

Un dépôt métallique est observé sur l'une des deux lames de la pile.

a. Préciser, en justifiant, la lame sur laquelle le dépôt métallique est observé.

b. Calculer la masse m de ce dépôt métallique.

On donne les masses molaires en $(g.mol^{-1})$: $M(Cu) = 63,5$ et $M(Zn) = 65,4$.

Exercice n°7 :

1/ On réalise, à 25°C, la pile (P) symbolisée par : $\text{Co} \mid \text{Co}^{2+}(\text{C}_1) \parallel \text{Ni}^{2+}(\text{C}_2) \mid \text{Ni}$.

Sa fém initiale est $E=0,04\text{V}$.

Les volumes des solutions sont les mêmes dans les deux compartiments de la pile.

a- Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile.

b- Donner l'expression de la fém E en fonction des concentrations molaires C_1 et C_2 .

c- Calculer la fém standard E° de la pile (P), sachant que l'intensité du courant débité par cette pile s'annule lorsque $[\text{Co}^{2+}]=0,2\text{mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}]=0,0232\text{mol.L}^{-1}$.

d- Comparer les pouvoirs réducteurs du cobalt (Co) et du nickel (Ni).

e- Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_1 et C_2 des solutions utilisées.

2/ On réalise, dans les conditions standards, la pile (P') de symbole : $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}_3\text{O}^+ \parallel \text{Co}^{2+} \mid \text{Co}$.

La fém standard de cette pile est $E_1^\circ=-0,28\text{V}$.

a- Faire un schéma de la pile (P') en précisant toutes les indications nécessaires.

b- Ecrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite un courant.

c- Définir le potentiel standard d'électrode $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ d'un couple redox.

d- Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode du couple Co^{2+}/Co et en déduire celle du couple Ni^{2+}/Ni .

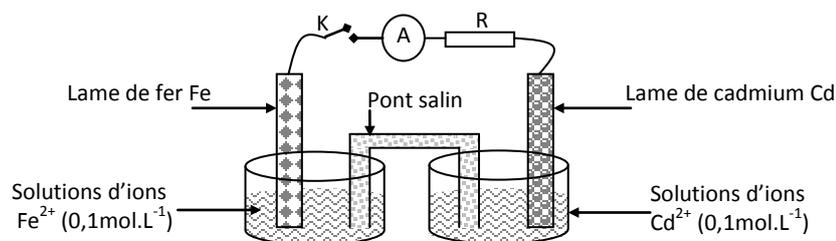
Exercice n°8 :

1/ On réalise la pile (P) dont le schéma est

représenté sur la figure ci-contre :

Les volumes des solutions dans les deux compartiments sont égaux.

Donner le symbole de cette pile et écrire son équation associée.



2/ On ferme l'interrupteur K à l'instant $t=0\text{s}$, l'ampèremètre indique un courant circule de la lame de cadmium vers la lame de fer.

a- Ecrire les deux demi équations qui se produisent au niveau de chaque électrode, en déduire l'équation de la réaction spontanée dont la pile (P₂) est le siège.

b- Préciser l'évolution des concentrations $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Cd}^{2+}]$ dans chaque compartiment.

c- Déduire le rôle joué par le pont salin dans cette pile.

3/ On laisse la pile (P) débiter en circuit fermé, à l'instant $t=t_1$, l'ampèremètre (A) indique un courant nul et la concentration $[\text{Cd}^{2+}] = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$.

a- Calculer la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ à cet instant.

b- Déterminer la f.é.m. normale E° de la pile (P).

c- En déduire le potentiel standard d'électrode $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ$. On donne : $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0,4\text{V}$.

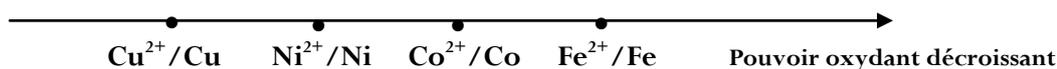
4/ Lorsque la pile cesse de débiter un courant, on dissout dans le compartiment de gauche de la pile (P) des cristaux de sulfate de fer(II) Fe_2SO_4 , on constate que l'ampèremètre indique à nouveau la circulation d'un courant électrique. On supposant que le volume reste inchangé après cette dissolution.

a- préciser, en justifiant, l'effet de cette dissolution sur la f.é.m. de cette pile.

b- déterminer le sens du courant qui circule dans le circuit extérieur.

Exercice n°9 :

On donne la classification de quelques couples redox par ordre de pouvoir oxydant décroissant :



Les potentiels standards d'électrode de ces couples sont consignés dans le tableau suivant :

$E^0_{\text{Ox/Réd}}(\text{V})$	-0,28	0,34	-0,44	-0,26
Couple Ox/Réd				

- 1) a- Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox/Réd.
- b- Recopier le tableau et le compléter en plaçant chacun des couples dans la case correspondante.
- 2) On réalise une pile (A), en associant la demi-pile normale à hydrogène avec la demi-pile constituée du couple Fe^{2+}/Fe dans les conditions standards.

La mesure de sa f.é.m. donne : $V_{\text{droite}} - V_{\text{gauche}} = 0,44\text{V}$.

- a- Faire le schéma de cette pile en précisant toutes les indications.
- b- Indiquer sa polarité et préciser le sens du courant électrique qu'elle débite dans un circuit extérieur.

3) On réalise une pile (B) représentée par le symbole : $\text{Co}|\text{Co}^{2+}(\text{C mol.L}^{-1})||\text{Ni}^{2+}(0,1\text{mol.L}^{-1})|\text{Ni}$

- a- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile
- b- Montrer que sa f.é.m. standard est $E^0 = 0,02\text{V}$.
- c- Déduire alors que la f.é.m. de la pile (B) peut se mettre sous la forme : $E = -0,01 - 0,03 \log C$.
- d) La concentration initiale $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. On demande :
 - d'écrire l'équation de la réaction spontanée,
 - de calculer la valeur de sa constante d'équilibre K ,
 - de déterminer les concentrations $[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}}$ et $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}$ lorsque la pile est usée.

Exercice n°10:

I) On réalise la pile de symbole : $\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{atm})|\text{H}_3\text{O}^+(1\text{mol.L}^{-1})||\text{Co}^{2+}(1\text{mol.L}^{-1})|\text{Co}$

La f.é.m. de cette pile vaut $-0,13\text{V}$.

- 1/ a- Représenter le schéma légendé de cette pile.
- b- Ecrire son équation associée.
- 2/ a- Définir le potentiel standard d'électrode $E^0_{\text{Ox/Red}}$ d'un couple redox.
- b- Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode du couple Co^{2+}/Co .

II) On considère la pile symbolisée par : $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(\text{C}_1)||\text{Sn}^{2+}(\text{C}_2)|\text{Sn}$.

Sa f.é.m. initiale est $E = -0,04\text{V}$ et sa f.é.m. standard est $E^0 = -0,01\text{V}$.

- 1/ a- Ecrire l'équation associée à cette pile.
- b- Calculer la valeur de sa constante d'équilibre K .
- 2/ Déterminer la valeur du potentiel standard : $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$.
- 3/ On laisse la pile débiter dans un résistor pendant une durée suffisamment longue. À un instant $t=t_1$, la f.é.m. de la pile s'annule et la concentration $[\text{Pb}^{2+}] = 0,035\text{mol.L}^{-1}$.
 - a- Déterminer à l'instant $t=t_1$, la concentration $[\text{Sn}^{2+}]$.
 - b- En déduire les concentrations initiales C_1 et C_2 ,
- 4/ La pile étant complètement usée, on dissous quelques cristaux de sulfate d'étain (SnSO_4) dans le compartiment droit.
 - a- Montrer que la pile redébite du courant électrique.
 - b- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit.