

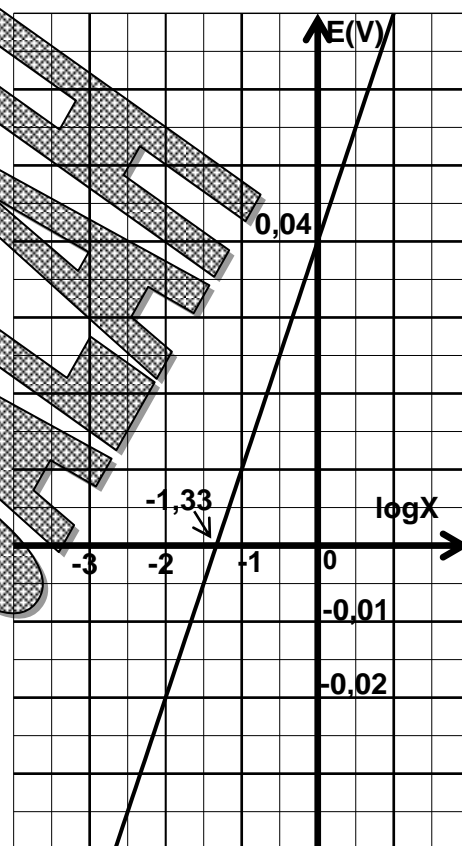
EXERCICE N°1

Lors d'une séance de travaux pratiques, on dispose du matériel suivant :

- Une solution aqueuse (S_1) de chlorure d'étain SnCl_2 de concentration molaire C_1 ;
- Une solution aqueuse (S_2) de sulfate de plomb PbSO_4 de concentration molaire C_2 ;
- Des béchers, un pont électrolytique (pont salin : contenant une solution de chlorure de potassium KCl), de l'eau distillée ;
- Un ampèremètre, un voltmètre, un résistor et des fils de connexion (l'ampèremètre en série avec le résistor sont branchés aux bornes de la pile, le voltmètre est branché aux bornes de l'ensemble).

On considère les piles (P_x) de symbole :

$\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+} (C_2=X) | \text{Pb}$. On réalise la mesure de la fem de la pile P_x en maintenant constante la concentration molaire des ions Sn^{2+} ($[\text{Sn}^{2+}] = C_1$) et en faisant varier à chaque mesure la concentration des ions plomb Pb^{2+} ($[\text{Pb}^{2+}] = x \text{ mol.L}^{-1}$). Les résultats de mesure ont permis de tracer la courbe représentant l'évolution de la fem E en fonction de $\log X$.



- 1-
 - a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile P_x .
 - b- Représenter le schéma de la pile.
 - c- Quel est le rôle du pont salin ?
- 2-
 - a- Déterminer graphiquement l'expression de la fem E en fonction de $(\log X)$.
 - b- Justifier théoriquement l'allure de la courbe.
 - c- Déterminer à partir du graphe la constante d'équilibre de la pile. Déduire sa fem standard E° .
- 3- La fem initiale de la pile P_x est égale à $E = -0,02 \text{ V}$.
 - a- Déterminer par calcul la concentration molaire des ions Pb^{2+} . Retrouver cette valeur graphiquement.
 - b- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui a lieu lorsque la pile débite dans un circuit extérieur.
 - c- Après une durée suffisamment longue la pile ne débite plus du courant. Calculer les concentrations molaires des ions Sn^{2+} et Pb^{2+} dans ces conditions.
- 4- On considère la pile $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Pb}$ de fem $E = -0,13 \text{ V}$.
 - a- Schématiser la pile et préciser son rôle.
 - b- Préciser la polarité de la pile.
 - c- Déduire le sens de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite du courant électrique.
 - d- Indiquer en le justifiant le sens de déplacement des porteurs de charge dans le pont salin.

Exercice 2

On dispose du matériel suivant :

- Un petit bécher contenant un volume $V_1=20$ mL de solution de nitrate d'or ($\text{Au}^{3+} + 3\text{NO}_3^-$) de concentration molaire $C_1=10^{-3}$ mol.L⁻¹. (Au : symbole de l'or).
- Un petit bécher contenant un volume $V_2=20$ mL de solution de nitrate d'aluminium ($\text{Al}^{3+} + 3\text{NO}_3^-$) de concentration molaire $C_2=1$ mol.L⁻¹.
- Un fil d'or de masse $m_1=2$ g et un fil d'aluminium, bien découpés et reliés à un interrupteur K_2 , un ampèremètre et un conducteur ohmique R.
- Un pont salin contenant une solution saturée de chlorure de potassium KCl.

On construit une pile dont le schéma est donné ci-contre et aux bornes de laquelle est branché un voltmètre en série avec un interrupteur K_1 .

I- Expérience 1 :

On ferme l'interrupteur K_2 et on ouvre K_1 , l'ampèremètre indique un courant électrique dans le sens de l'or vers l'aluminium.

- 1- Donner la définition d'une pile.
- 2- Préciser le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.

3- Interpréter alors le fonctionnement de la pile en écrivant les deux demi-équations aux électrodes. Déduire le sens de la transformation spontanée qui se produit dans la pile.

4- Quel est le rôle du pont salin ? préciser le sens de mouvement des porteurs de charge dans le pont salin.

5- En fermant l'interrupteur K_1 , la tension mesurée par le voltmètre est-elle inférieure, égale ou supérieure à la fem de la pile. Justifier la réponse.

II- Expérience 2 :

On ferme l'interrupteur K_1 et on ouvre K_2 , le voltmètre indique une tension électrique égale à -3,1 V.

1- Que représente cette tension ? écrire son expression en fonction de la fem standard E^0 de la pile et des concentrations des ions Au^{3+} et Al^{3+} .

2- Ecrire l'équation chimique associée à la pile.

3- Dans quel sens évolue spontanément la réaction dans la pile. Ce sens est-il en accord avec celui déterminé dans la partie I- question 3.

4-

a- Calculer le potentiel standard du couple Au^{3+}/Au , sachant que $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,662$ V. comparer le pouvoir oxydant des deux couples.

b- Donner, avec toutes les précisions possibles, le schéma de la pile qui permet de mesurer le potentiel standard du couple Au^{3+}/Au .

5- On laisse fonctionner la pile pendant une durée suffisamment longue pour que la pile ne débite plus de courant. Calculer dans ces conditions :

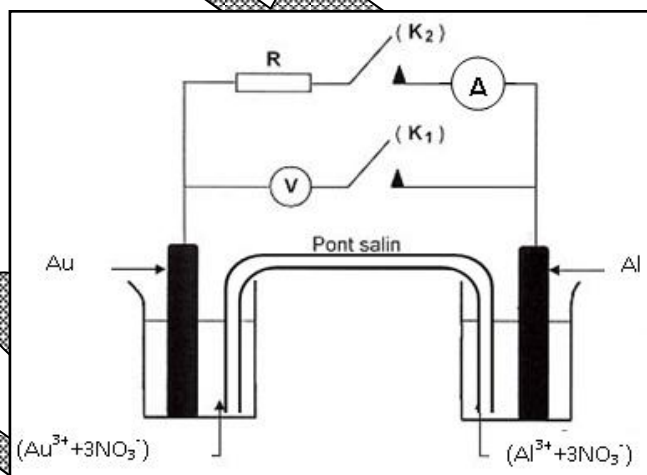
a- La constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.

b- La concentration des ions Al^{3+} et des ions Au^{3+} à la fin de la réaction.

c- La masse du fil d'or. On donne masse molaire de l'or : 197 g.mol⁻¹.

d- La concentration des ions chlorures Cl^- dans la demi-pile de droite.

N.B : les volumes des deux compartiments restent constants au cours des expériences.



Exercice 3

1°/On réalise la pile P₁ formée par l'électrode normale à hydrogène, placée à gauche, le couple Zn²⁺ (1mol.L⁻¹)/Zn placée à droite. Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin (ou jonction électrochimique) renfermant une solution de chlorure de potassium KCl. La mesure de la f.é.m de cette pile donne E°₁ = - 0,76 V

a- Faire un schéma, avec toutes les précisions nécessaires, de la pile P₁.

b- Préciser le sens du courant dans le circuit extérieur et écrire les équations des deux demi-réactions ainsi que l'équation bilan de la réaction spontanée qui se déroule dans la pile P₁ quand celle-ci débite un courant.

c- Quel est le rôle de cette pile. Donner le potentiel standard (ou normal) d'électrode du couple Zn²⁺/Zn.

d- Quel est le rôle du pont salin ? Préciser le sens de circulation des ions K⁺ et Cl⁻ dans le pont.

2°/On réalise la pile P₂ en associant les deux couples Zn²⁺ / Zn (placé à gauche) et Fe²⁺ / Fe (placé à droite)

a- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

b- Calculer E°_(Fe²⁺/Fe) sachant que la f.é.m initiale de la pile P₂ est E₂ = 0,26 V quand [Fe²⁺] = 10⁻² mol. L⁻¹ et [Zn²⁺] = 1 mol L⁻¹.

c- Calculer la valeur du rapport $\frac{[Zn^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$ lorsque la pile ne débite plus de courant électrique ?

3- Classer, en le justifiant, les trois couples Fe²⁺/Fe ; Zn²⁺/Zn et H⁺/H₂ par pouvoir réducteur croissant.

EXERCICE 4

On donne : E°_{Pb²⁺/Pb} = - 0.13V, E°_{Sn²⁺/Sn} = - 0.14V

On réalise la pile (P) symbolisée par : Pb/Pb²⁺(1mol.L⁻¹) // Sn²⁺(1mol.L⁻¹)/ Sn. On branche entre les bornes de cette pile un résistor en série avec un interrupteur

1°/a- Ecrire l'équation associée à la pile.

b- Calculer la f.e.m E_i de la pile (P) à la fermeture de l'interrupteur.

2°/a- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile (P).

b- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

3°/Déterminer les concentrations de Pb²⁺ et Sn²⁺ à l'équilibre de la pile (P), sachant que le volume V de la solution du sel de plomb est le même que celui du sel d'étain.

4°/La pile (P) étant en équilibre, on dissout dans le compartiment de droite du chlorure d'étain SnCl₂ pour ramener la concentration de Sn²⁺ à 1,92mol.L⁻¹. (sans variation appréciable du volume).

a- Calculer la f.e.m de la pile (P) dans ces conditions. Décrire ce qui se passe au niveau des deux électrodes.

b- Déduire le sens de déplacement de l'équilibre de la pile (P). Retrouver le résultat à l'aide de la loi d'action de masse.

EXERCICE 5

On considère une pile M₁|M₁²⁺(c₁) || M₂²⁺(c₂)|M₂ avec M₁ et M₂ deux métaux de même valence.

la f.e.m normale de cette pile est E°

1) Ecrire l'équation associée à cette pile

2) Donner l'expression théorique de la f.e.m initial E de cette pile en fonction de E° ,c₁ et c₂

On ferme le circuit de la pile et on suit la variation de E en fonction de $\log \pi$, les résultats sont conçus dans le graphe de la figure 2.

a- A partir du graphe, déterminer:

* l'équation de cette courbe

* la valeur de la f.e.m normale E° de la pile. puis calculer la constante d'équilibre K de la pile.

* le sens de la réaction spontanée qui se produit dans la pile.

b- Comparer les pouvoirs réducteurs des deux métaux.

4) Lorsque la pile ne débite plus de courant, la concentration en ion M_1^{2+} est $C'_1 = 2,24 \text{ mol.l}^{-1}$

a/ Calculer la concentration c'_2 des ions M_2^{2+} à l'équilibre dynamique. (les deux solutions sont de même volume)

b/ Calculer les concentrations initiales C_1 et C_2 sachant que la f.e.m initiale est $E_i = 20 \text{ mV}$

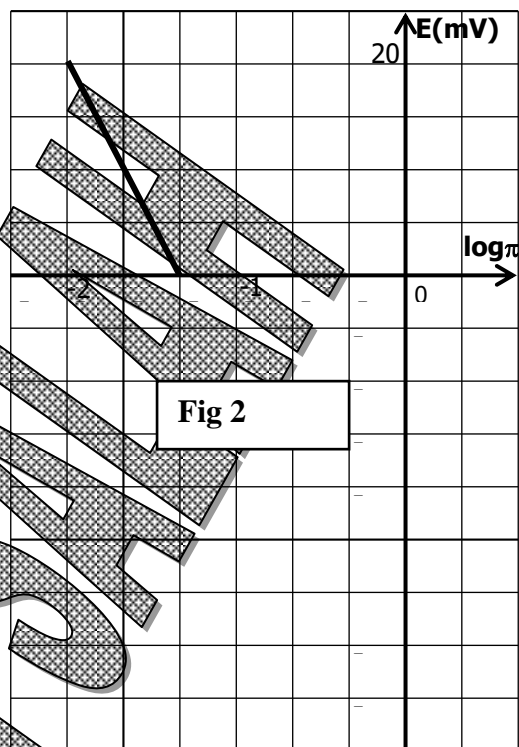


Fig 2

EXERCICE 6

La température est maintenue égale à 25°C .

On se propose d'étudier la pile symbolisée par $\text{CO} | \text{CO}^{2+} (C_1) || \text{Ni}^{2+} (C_2) | \text{Ni}$, de f.e.m normale $E^\circ = +0,05 \text{V}$.

1) Écrire l'équation chimique associée à la pile.

2) Le potentiel normal d'électrode du couple $\text{CO}^{2+} / \text{CO}$ est $E^\circ_1 = E^\circ(\text{CO}^{2+} / \text{CO}) = -0,28 \text{V}$.

a-/ Représenter le schéma du montage qui permet de mesurer E°_1 .

b-/ Déterminer le potentiel normal d'électrode du couple $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ ($E^\circ_2 = E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})$)

c-/ Comparer les pouvoirs réducteurs des deux couples redox. Justifier.

3) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée.

4) on donne : $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ les concentrations molaires des deux solutions à la date $t=0\text{s}$, date de fermeture du circuit.

a-/ Calculer la f.e.m initiale E_i de la pile.

b-/ Faire un schéma de la pile en indiquant le sens de circulation du courant et celui des électrons dans le circuit extérieur.

c-/ Indiquer, par deux méthodes, le sens de la réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite un courant.

d-/ Comment varie la f.e.m E lorsque la pile débite un courant.

e-/ Après un temps suffisamment long, la pile s'épuise totalement.

Les deux solutions ont le même volume, déterminer les concentrations molaires obtenues à l'équilibre dynamique : $[\text{CO}^{2+}]_{\text{eq}} = C'_1$ et $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = C'_2$.

5) La pile est dans son état initial (à $t=0\text{s}$) avec $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On fixe C_2 et on fait varier C_1 jusqu'à inverser les pôles de la pile. Quelles sont les valeurs de $[\text{CO}^{2+}]$ qui permettent cette inversion ?