

Exercice n° 1

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



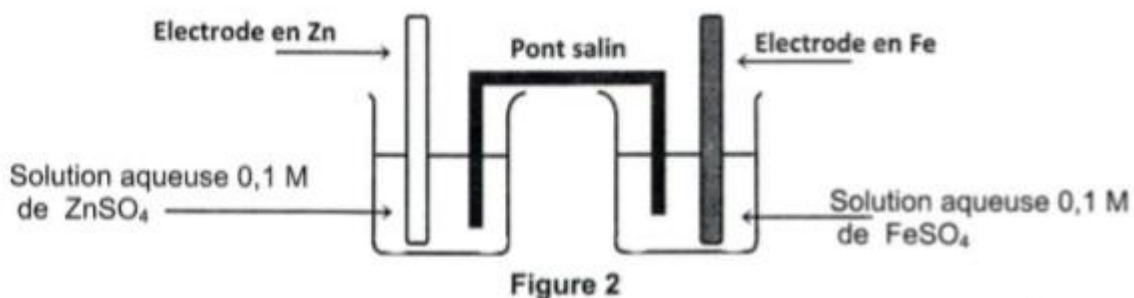
La constante d'équilibre relative à l'équation associée à cette pile est $K = 10^{-16}$.

Les solutions dans les deux compartiments de gauche et de droite ont le même volume V . L'une est constituée d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et l'autre d'une solution de nitrate d'étain $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$.

- 1) L'électrode positive de cette pile est le cuivre.
 - a- Faire le schéma de la pile ainsi réalisée.
 - b- Ecrire les équations modélisant les transformations qui se produisent au niveau des deux électrodes.
 - c- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite.
- 2) a- Déterminer à l'instant initial, la fonction des concentrations Π relative à l'équation associée à la pile.
 - b- Justifier que la valeur trouvée, pour la fonction des concentrations Π , est cohérente avec la polarité proposée.
- 3) a- Calculer la fem normale E° de cette pile.
 - b- Comparer les pouvoirs réducteurs du cuivre et de l'étain.
- 4) A un instant ultérieur t_1 , la fem de cette pile est $E_1 = -0,46 \text{ V}$.
Déterminer les valeurs des concentrations en ions Cu^{2+} et Sn^{2+} .
- 5) En déduire, sans faire de calcul, la valeur approximative de la concentration en ions Sn^{2+} lorsque la pile est usée (ne débite plus de courant électrique).
On suppose qu'aucune électrode ne disparaît au cours du fonctionnement.

Exercice n° 2

A 25 °C, on réalise la pile schématisée par la figure 2.



On donne : $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

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

2) On réalise les deux expériences suivantes :

Expérience 1 : on relie les deux électrodes de la pile à un voltmètre, celui-ci indique la valeur **0,32 V**.

a₁ – Justifier que la valeur **0,32 V** représente la fem normale de cette pile.

b₁ – Déterminer la valeur de $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$.

Expérience 2 : on varie l'une des concentrations en Fe^{2+} ou en Zn^{2+} , par ajout du sel correspondant soit FeSO_4 ou ZnSO_4 , après homogénéisation la fem de la pile devient $E = 0,35 \text{ V}$.

a₂ – Préciser, en le justifiant, laquelle des concentrations [Fe^{2+}] ou [Zn^{2+}] a-t-on augmenté.

b₂ – Déterminer la nouvelle valeur de cette concentration.

3) On reprend la pile initiale où la fem est $E = 0,32 \text{ V}$. A $t = 0$, on relie les électrodes de la pile à un résistor de résistance R constante, la pile débite un courant électrique.

a- Préciser les pôles de la pile ainsi constituée.

b- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément.

c- A un instant $t_1 > 0$, on constate que la valeur de la fem de la pile devient $E_2 = 0,29 \text{ V}$.

Calculer, à cet instant, les concentrations : [Fe^{2+}] et [Zn^{2+}].

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.

Correction



2 - a₁ -

On sait qu'à la température 25°C, la force électromotrice d'une pile analogue à la pile DANIELL, est :

$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$
 Cette expression est valable car les deux couples Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn

mettent en jeu le même nombre d'électrons et les formes réductrices de ces couples sont des solides.

A concentrations égales dans les deux compartiments de la pile la mesure de la force électromotrice de la pile se ramène à la mesure de sa force électromotrice normale ($\log 1 = 0$). D'où la tension mesurée n'est autre que la force électromotrice normale de la pile. $E^0 = 0,32 \text{ V}$.

2 - b₁ -

$$E^0 = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^0 + E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\text{A.N : } E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

2 - a₂ -

$$E = 0,35 \text{ V} = E^0 - \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} > E_i = 0,32 \text{ V}$$
 ce qui implique que $\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < 0$ ce qui entraîne

$[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Zn}^{2+}]$ On a donc augmenté la concentration des ions Fe^{2+} .

2 - b₂ -

$$E = 0,35 \text{ V} = E^0 - \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{\frac{n(E^0 - E)}{0,06}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] \cdot 10^{\frac{n(E - E^0)}{0,06}} \quad \text{A.N : } [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

3 - a -

$$E = V_{BD} - V_{BC} > 0$$

La borne droite de la pile, la lame de Fer, est la borne positive de la pile.

La borne gauche de la pile, la lame de Zinc, est la borne négative de la pile.

3 - b -

Comme $E > 0$ la réaction dans le sens direct de l'équation associée est la réaction qui va se produire

spontanément :



3 - c -

Equation.		$\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$			
Etat du système	Avancement en mol.L ⁻¹	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	excès	C_1	C_1	excès
Intermédiaire	y	excès	$C_1 - y$	$C_1 + y$	excès
Final	y_f	excès	$C_1 - y_f$	$C_1 + y_f$	excès

$$E = 0,29 \text{ V} = E^0 - \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10. \text{ d'autre part } \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{C_1 + y_f}{C_1 - y_f} = 10.$$

$$\text{On cherche la valeur de } y_f = \frac{9 \cdot C_1}{11} = 8,1818 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,818 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1,818 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Exercice n°3

A 25°C, on réalise la pile électrochimique (P) de symbole $\text{Co} | \text{Co}^{2+}(C_1) || \text{Ni}^{2+}(C_2) | \text{Ni}$.

La concentration molaire initiale des ions de cobalt Co^{2+} est $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, tandis que la valeur de la concentration molaire initiale C_2 des ions de nickel Ni^{2+} est inconnue. Les solutions aqueuses contenues dans les compartiments de la pile sont de même volume.

On donne les potentiels d'électrode standards :

$$E^0_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co})} = -0,28 \text{ V} \text{ et } E^0_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = -0,26 \text{ V}$$

- Représenter le schéma de la pile (P) et écrire l'équation chimique qui lui est associée.
 - Exprimer la fem (force électromotrice) E de la pile (P) en fonction de sa fem standard E^0 et de π (fonction usuelle des concentrations : $\pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$).
 - Déduire, de la valeur que prend E quand la pile est usée, l'expression $E = 0,03 \log \frac{K}{\pi}$, où K est la constante d'équilibre usuelle relative à l'équation associée à la pile (P).
- Calculer la valeur de la fem standard E^0 de la pile (P).
 - Calculer la valeur de la constante d'équilibre usuelle K.
 - Déterminer la concentration initiale C_2 des ions de nickel sachant que la fem initiale de la pile (P) vaut $-0,01 \text{ V}$.
- On remplace l'une des deux solutions de la pile (P) par le même volume d'une solution du même sel, mais plus diluée de sorte que la fem initiale de (P) devient égale à $+0,01 \text{ V}$.
 - Comparer la valeur de π à celle de K et en déduire, parmi les solutions de sel de cobalt et de sel de nickel, celle qui a subi la dilution.
 - Préciser le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur lorsque la pile débite.
 - En déduire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile.
- Après une certaine durée de fonctionnement de la pile (P), l'une des deux électrodes s'amincit.
 - Identifier cette électrode.
 - Montrer qu'au cours du temps, les concentrations des ions dans les compartiments de la pile vérifient l'équation : $[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Co}^{2+}] = a$, où a est une constante qu'on déterminera.

1.a- le schéma de la pile:



b- La fem: $E = E^\circ - 0,03 \log \pi = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$

c- La pile est usée $E=0$, $E^\circ = 0,03 \log \pi_{\text{eq}} = E^\circ = 0,03 \log K$, d'où :

$$E = E^\circ - 0,03 \log \pi = 0,03 \log K - 0,03 \log \pi = 0,03 \log \frac{K}{\pi}$$

2.a- La valeur de fem standard $E^\circ = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = 0,02\text{V}$

b- La valeur de K, on a $E^\circ = 0,03 \log K \rightarrow K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} \rightarrow K = 4,64$

c- La concentration initiale C_2

$$E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} \rightarrow \frac{C_2}{C_1} = 10^{\frac{E_{\text{cell}} - E^\circ}{0,03}} = 10^{-1} \rightarrow C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

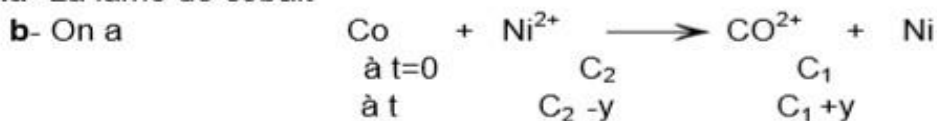
3.a- $E = 0,03 \log \frac{K}{\pi}$ est positive $\rightarrow \pi$ est inférieure à K, d'où $\pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$ donc

$[\text{Co}^{2+}]$ diminue ou bien $[\text{Ni}^{2+}]$ augmente. Suite à une dilution, nécessairement $[\text{Co}^{2+}]$ a subi une diminution; donc la solution renfermant les ions Co^{2+} est celle qui a subi la dilution.

b- La fem est positive, le courant circule donc de Ni vers Co

c- l'équation $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$

4.a- La lame de cobalt



$$\text{Or } [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Co}^{2+}] = C_2 - y + C_1 + y = C_2 + C_1 = a$$

A est la somme des concentrations initiales des deux solutions prises dans les compartiments de la pile $\rightarrow a = 10^{-2} + 10^{-1} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarques: **E est inférieure à zéro**, $\text{Ni} + \text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Co}$;

E est supérieure à zéro, $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$

Soit C' la nouvelle concentration, on a $E = 0,02 - 0,03 \log \left(\frac{C_1'}{C_2} \right) = -0,01\text{V}$,

d'où $C_1' = C_2 \cdot 10^{0,33} = 0,0215$; $a = C_1' + C_2 = 0,0215 + 0,01 = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°4

On réalise, à 25 °C, la pile (P) symbolisée par : $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}(C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})||\text{Fe}^{2+}(C_2)|\text{Fe}$

Les potentiels standards d'électrode des couples redox mis en jeu sont :

$$E^{\circ}_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^{\circ}_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0,40 \text{ V} .$$

- 1- a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).
b- Compléter le schéma de la pile (P), donné dans la figure 1 de la feuille annexe (page 5/5 : à rendre avec la copie), avec chacune des expressions suivantes :
électrode en Fe ; électrode en Cd ; solution en Fe^{2+} ; solution en Cd^{2+} ; pont salin.
- 2- a- Calculer la fem standard E_0 de la pile (P).
b- Exprimer la fem initiale E de la pile (P) en fonction de C_2 .
c- Quelle condition doit satisfaire C_2 pour que Fe soit le pôle positif de la pile (P) ?
- 3- On prendra dans ce qui suit, $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on laissera la pile débiter dans un circuit extérieur.
a- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément. Justifier.
b- Calculer la valeur du rapport $\frac{C'_1}{C'_2}$, où C'_1 et C'_2 sont respectivement, les concentrations molaires des ions Cd^{2+} et Fe^{2+} lorsque la pile est usée.
c- Montrer que C'_1 et C'_2 vérifient l'équation : $C'_1 + C'_2 = 0,101 \text{ mol.L}^{-1}$
d- Déduire la valeur de C'_1 et la valeur de C'_2 .

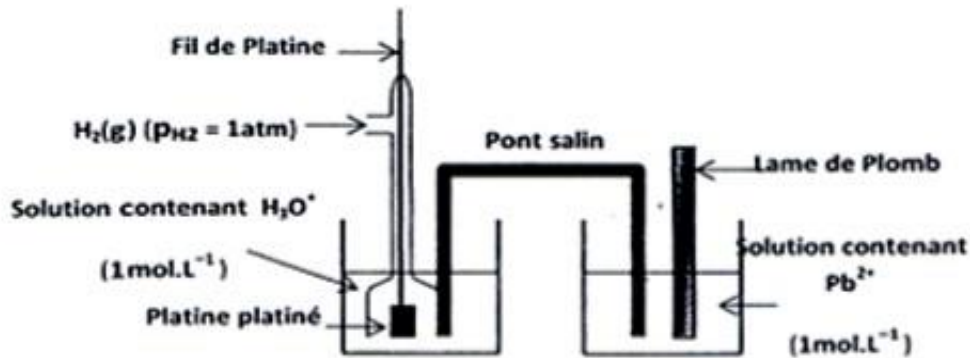
On suppose que les volumes des solutions dans les deux compartiments restent constants et égaux.

Exercice n°5

Toutes les solutions sont prises à 25°C.

- 1) On réalise une pile électrochimique P_1 constituée par l'électrode normale à hydrogène placée à gauche et la demi-pile qui met en jeu le couple redox Pb^{2+}/Pb placée à droite. La concentration en ions plomb Pb^{2+} est $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin. Un voltmètre branché aux bornes de la pile indique une tension égale à $-0,13\text{V}$.
a – Donner le symbole de P_1 et compléter son schéma sur la figure 6 de la page 5/5 (à compléter et à remettre avec la copie)
b – Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
c – Donner la définition du potentiel standard d'électrode d'un couple redox. Calculer celui du couple (Pb^{2+}/Pb).
- 2) On réalise maintenant une pile P_2 , en associant les deux demi-piles formées par les couples redox Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn . P_2 est symbolisée par : $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+}(C_2) || \text{Pb}^{2+}(C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Pb}$. La pile est associée en série avec un résistor, un ampèremètre et un interrupteur. On branche un voltmètre aux bornes de la pile et on ferme le circuit. Le potentiel standard d'électrode du couple (Sn^{2+}/Sn) est $E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$.
a – Déterminer la fem standard E_2^0 de la pile P_2 .
b – Calculer la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à P_2 .
c – Calculer la concentration C_2 sachant que la fem initiale de la pile P_2 est égale à $E_2 = 0,04\text{V}$.
d – Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément quand la pile débite du courant. En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
e – Déterminer :
e-1- les concentrations molaires C'_1 et C'_2 , respectivement, des ions Pb^{2+} et Sn^{2+} lorsque la pile cesse de débiter, sachant que le volume de chacune des solutions contenues dans les deux compartiments de la pile est $V = 100\text{mL}$;
e-2- la variation de la masse de l'électrode de Pb sachant que la masse molaire du plomb est $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$.
On suppose que les électrodes utilisées ne disparaissent pas au cours du fonctionnement de la pile.
- 3) La pile P_2 étant usée, préciser, en le justifiant le compartiment dans lequel on doit ajouter une quantité suffisante d'ions Pb^{2+} ou Sn^{2+} afin d'inverser sa polarité.

1) a - $\text{Pt} | \text{H}_2 (P = 1 \text{atm}) | \text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+} (1 \text{mol.L}^{-1}) | \text{Pb}$



b - Equation chimique associée à la pile :



c - Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox est par définition la fem de la pile qui sert à mesurer le potentiel standard d'électrode de ce couple. C'est donc la fem de cette pile quand la fonction des concentrations π est égale à un

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

2)

$$\text{a - } E_2^0 = E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})}^0 - E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^0 = -0,13 + 0,14 = 0,01\text{V}.$$

$$\text{b - } K = 10^{\frac{-E_2^0}{0,03}} = 10^{\frac{0,01}{0,03}} = 2,15.$$

$$\text{c - } E_2 = E_2^0 - 0,03 \log \left[\frac{\text{Sn}^{2+}}{\text{Pb}^{2+}} \right] = E_2^0 - 0,03 \log \frac{C_2}{C_1} \Rightarrow$$

$$C_2 = C_1 \times 10^{\frac{E_2 - E_2^0}{0,03}} = 1 \times 10^{\frac{0,01 - 0,01}{0,03}} = 10^{-1} \text{mol.L}^{-1}.$$

d -

- * $E_2 > 0$: la réaction directe de l'équation associée se produit



- * C'est l'étain qui s'oxyde donc les électrons circulent dans le circuit extérieur de l'électrode d'étain vers l'électrode de plomb.

e -



$$\text{à } t=0 \quad C_1V \quad C_2V$$

$$\text{à } t_f \quad C'_1V = C_1V - x_f \quad C'_2V = C_2V + x_f$$

Donc : $C'_1 + C'_2 = C_1 + C_2$. Or quand la pile ne débite plus : $K = \frac{C'_2}{C'_1}$.

$$C'_1 + K C'_1 = C_1 + C_2 ;$$

$$C'_1 = \frac{C_1 + C_2}{1 + K} = \frac{1,1}{1 + 2,15} = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C'_2 = K \cdot C'_1 = 2,15 \times 0,35 = 0,75 \text{ mol.L}^{-1} .$$

$$e_{2-} \quad n(\text{Pb}^{2+})_{\text{qui réagit}} = n(\text{Pb})_{\text{qui se forme}} = x_f$$

$$\begin{aligned} \Delta m &= \Delta n \cdot M(\text{Pb}) = x_f \cdot M(\text{Pb}) = (C_1 - C'_1) \cdot V \cdot M(\text{Pb}) \\ &= 0,65 \times 0,1 \times 207 = 13,455 \text{g} \end{aligned}$$

3) Inverser les polarité de la pile c'est-à-dire avoir $\pi > K$; $\pi = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$;

$[\text{Sn}^{2+}]$ augmente ou $[\text{Pb}^{2+}]$ diminue ; on ajoute alors quelques gouttes de Sn^{2+} pour augmenter sa concentration et donc inverser la polarité de cette pile.

Exercice n°6

On réalise à 25 °C, une pile électrochimique (P) constituée de deux demi-piles (A) et (B), reliées par un pont salin et mettant en jeu les couples Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn .

- La demi-pile (A), placée à droite, est constituée d'une lame de plomb (Pb) plongée dans un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de plomb (PbSO_4) de concentration molaire $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- La demi-pile (B) est constituée d'une lame d'étain (Sn) plongée dans un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate d'étain (SnSO_4) de concentration molaire $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On suppose que durant le fonctionnement de la pile, aucune des lames ne disparaisse complètement et que les volumes des solutions dans les deux demi-piles restent inchangés.

- 1- Donner le symbole de la pile (P) et écrire l'équation chimique qui lui est associée.
- 2- a- Déterminer la valeur de la fem initiale E de la pile (P).
b- Préciser, en le justifiant, la borne positive de cette pile.
- 3- A un instant pris comme origine des temps, on ferme la pile (P) sur un circuit extérieur comportant un conducteur ohmique.
 - a- Ecrire les équations chimiques des transformations qui se déroulent au niveau des électrodes de la pile au cours de son fonctionnement.
 - b- En déduire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément dans la pile.
 - c- A un instant ultérieur de date t_1 , la masse de l'une des deux électrodes diminue de 86,9 mg.
 - i- De qu'elle électrode s'agit-il ? Justifier.
 - ii- Déterminer à cet instant, la molarité des ions Pb^{2+} dans la demi-pile (A) ainsi que celle des ions Sn^{2+} dans la demi-pile (B).
 - iii- La pile débite-t-elle du courant dans le circuit extérieur pour $t \geq t_1$? Justifier.

Données :

- potentiel standard d'électrode du couple Pb^{2+}/Pb : $E_1^0 = -0,13 \text{ V}$
- potentiel standard d'électrode du couple Sn^{2+}/Sn : $E_2^0 = -0,14 \text{ V}$
- masses molaires: $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice n°7

Les parties A et B sont indépendantes.

A/ Une pile bouton est constituée de deux compartiments. Dans le premier, on dispose d'une plaque de zinc (Zn) en contact direct avec un électrolyte constitué d'une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (KOH). Dans le deuxième compartiment, on a de l'oxyde de mercure (HgO) et du graphite en poudre imbibés d'hydroxyde de potassium. L'électrode en graphite constitue le pôle positif et celle en zinc constitue le pôle négatif. Cette pile est symbolisée par : $\text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \parallel \text{HgO} \mid \text{Hg}$.

- 1- a- La pile est dite « alcaline ». Justifier cette appellation.
b- Donner les couples redox mis en jeu dans cette pile.
- 2- La pile alimente un circuit extérieur fermé. Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant.

B/ On considère la pile (P) prise dans les conditions standard et formée par deux compartiments 1 et 2 contenant respectivement les couples Pb^{2+}/Pb et Zn^{2+}/Zn . Une mesure de la fem de cette pile, à 25 °C, donne : $E = -0,63 \text{ V}$.

On donne : $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

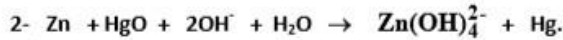
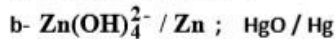
On suppose que durant le fonctionnement de la pile, aucune des électrodes ne sera complètement consommée et que les volumes des deux solutions dans les deux compartiments de la pile restent constants et égaux.

- 1- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile. Justifier.
- 2- Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant.
- 3- a- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à la pile (P).
b- Calculer les concentrations des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} lorsque la pile (P) devient usée.

Correction

A/

1- a- Zn est en contact direct avec un électrolyte constitué d'une solution gélifiée de KOH ; avec K est un alcalin \Rightarrow la pile est dite « alcaline ».



B/

1- $E = E^\circ = -0,63 \text{ V} \Rightarrow E^\circ_{\text{d}} - E^\circ_{\text{g}} < 0 \Rightarrow E^\circ_{\text{d}} < E^\circ_{\text{g}} \Rightarrow$ le couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ est placé à droite \Rightarrow l'équation chimique associée à la pile est :



2- $E < 0 \Rightarrow$ la réaction qui se produit spontanément est :



3-

a- $K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} = 10^{-21}$

b- $K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{1 - y_f}{1 + y_f} \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \approx 0 \text{ et } [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \approx 2 \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice n°8

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 :



On donne : la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à cette pile est $K = 21,54$;

$$\text{C}_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}.$$

- 1- Ecrire l'équation chimique associée à la pile.
- 2- a- Déterminer la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd})$.
b- Dédire, en le justifiant, lequel parmi les deux réducteurs Fe et Cd est le plus fort.
- 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 fem de la pile donne $E_1 = 0,05 \text{ V}$ et l'avancement volumique de la réaction qui se produit spontanément vaut $y = 2,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
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 fem E_1 de la pile en fonction de C_1 , C_2 et y .
d- En déduire la valeur de la concentration 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 : $\text{C} < 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°9

Pourquoi les piles alcalines ne sont pas rechargeables ?

Théoriquement, toutes les piles sont rechargeables, car elles produisent toutes de l'électricité à partir d'une réaction électrochimique entre deux électrodes plongées dans une substance conductrice (électrolyte), jusqu'à épuisement de la réaction. Si on leur apporte de l'électricité, on obtient donc la réaction inverse.

Dans une pile alcaline les deux électrodes baignent dans une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (KOH). La première électrode est en zinc ; elle cède progressivement des électrons au fur et à mesure que le zinc se solubilise dans l'électrolyte. L'équation chimique traduisant cette transformation est : $\text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$. La seconde électrode, en dioxyde de manganèse, peut capter des électrons selon : $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-$. Si un circuit extérieur relie ces deux électrodes, une réaction électrochimique se produit spontanément créant ainsi un courant électrique. Or, quand on inverse la réaction et qu'on recharge la pile, le zinc solubilisé présent dans l'électrolyte s'accumule sur l'électrode de zinc et forme des dendrites (ou filaments) de zinc qui provoqueront, à terme, un court-circuit avec l'autre électrode. Cette recharge produit également du dihydrogène dont la pression peut détruire l'enveloppe de la pile.

Les accumulateurs (piles rechargeables) fonctionnent sur le même principe mais contiennent des additifs qui empêchent la formation de dépôts sur les électrodes et sont équipés de valves permettant d'évacuer le dihydrogène formé.

D'après un article publié par Science et Vie le 19 avril 2014

- 1- La recharge d'une pile repose sur le principe de l'électrolyse. Relever du texte un passage qui le prouve.
- 2- La pile décrite dans le texte est qualifiée d'alcaline. Justifier cette qualification.
- 3- Préciser, en le justifiant, la polarité des électrodes de cette pile.
- 4- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant dans un circuit extérieur.
- 5- a- Dégager du texte, deux obstacles qui empêchent la recharge d'une pile alcaline.
b- Préciser comment ces obstacles sont franchis dans le cas des accumulateurs.

Exercice n°10

A 25°C, on réalise la pile électrochimique (P) symbolisée par : $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}(\text{C}_1) || \text{Co}^{2+}(\text{C}_2) | \text{Co}$.

Le potentiel standard du couple $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ est $E_{\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}}^0 = -0,26 \text{ V}$.

- 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 fem 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 3 de la page 5/5, à remplir par le candidat et à rendre avec la copie.

En exploitant cette courbe :

- a- Montrer que la réaction qui a lieu spontanément quand la pile (P) débite un courant est :



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 fem normale E^0 de la pile (P). Déduire le potentiel standard $E_{\text{Co}^{2+} / \text{Co}}^0$ du couple $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$.

- 3) A l'équilibre dynamique, la quantité de matière totale des ions Ni^{2+} et Co^{2+} dans les deux solutions est $n_T = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et le taux d'avancement final de la réaction spontanée est $\tau_f = 0,8$.

a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique γ 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 ($V_1 = V_2 = V = 200 \text{ mL}$). De plus, aucune des deux électrodes ne sera complètement consommée.

Exercice n°11

A 25 °C, on réalise la pile électrochimique (P₁) dont le schéma est représenté sur la figure 2.

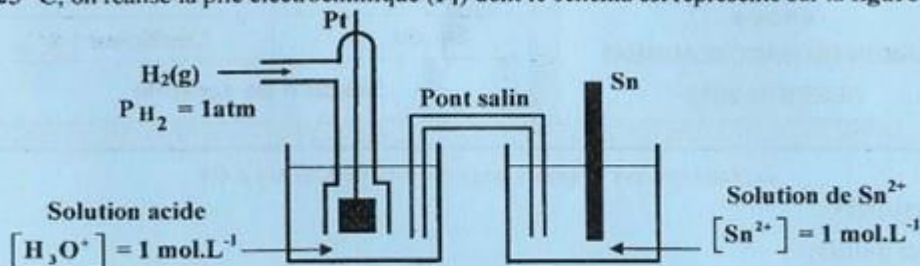


Figure 2

La mesure de la fem initiale de cette pile donne $E_1 = -0,14$ V.

1) a- Nommer la demi-pile située à gauche dans le schéma de la pile (P₁).

b- On désigne par $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$, le potentiel standard d'électrode du couple $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$.

Justifier que $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = E_1$. On donne : $E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})}^0 = 0$.

2) A 25 °C, on réalise une pile (P₂) constituée de deux compartiments (A) et (B) reliés par un pont salin. Le compartiment (A) comporte une électrode en étain (Sn) plongée dans une solution aqueuse de sulfate d'étain II (SnSO_4) de concentration molaire C_1 . Le compartiment (B) comporte une électrode en plomb (Pb) plongée dans une solution aqueuse de nitrate de plomb II ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) de concentration molaire C_2 . La pile (P₂) a une fem standard $E_2^0 = 0,01$ V et une fem initiale $E_2 = -0,02$ V.

a- Exprimer E_2 en fonction de E_2^0 et de la valeur initiale Π_1 de la fonction des concentrations relative à l'équation chimique associée à la pile (P₂).

b- Calculer Π_1 .

c- Sachant que $C_1 > C_2$, montrer que l'équation chimique associée à la pile (P₂) s'écrit :



d- Déduire la valeur du potentiel standard d'électrode $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0$ du couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$.

3) On relie les bornes de la pile (P₂) à un circuit extérieur comportant un dipôle résistor. Après une certaine durée de fonctionnement, la pile ne débite plus de courant et la concentration en ions Sn^{2+} devient égale $7,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile avant d'atteindre l'équilibre chimique.

b- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile (P₂). Déduire la valeur de la concentration en ions Pb^{2+} à l'équilibre chimique.

c- Déterminer les concentrations molaires C_1 et C_2 .

On supposera qu'aucune des électrodes ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions dans les deux compartiments restent constants et égaux.

Correction

1- a- Electrode normale à hydrogène (ou ENH)

b- Dans les conditions standards : $E_1 = V_D - V_G = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 - E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})}^0 = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$

2- a- $E_2 = E_2^0 - 0,03 \log \Pi_1$

b- $\Pi_1 = 10^{\frac{E_2^0 - E_2}{0,03}} = 10$

c- $\Pi_1 > 1$ et comme $C_1 > C_2$ alors $\frac{C_1}{C_2} > 1$, d'où : $\Pi_1 = \frac{C_1}{C_2} = \left[\frac{\text{Sn}^{2+}}{\text{Pb}^{2+}} \right] \Rightarrow$ l'équation associée s'écrit :



d- $E_2^0 = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 \Rightarrow E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = E_2^0 + E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,13$ V

3- a- $E_2 < 0 \Rightarrow$ la réaction qui se produit est : $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Sn} + \text{Pb}^{2+}$

b-

$K = 10^{\frac{E_2^0}{0,03}} = 2,15$

$K = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}} \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}}{K} = 3,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

c-

$\Pi_1 = \frac{C_1}{C_2} = 10$

$C_1 + C_2 = 11 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

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

$C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice n°12

À la température de 25 °C, on réalise une pile électrochimique en reliant, à l'aide d'un pont salin, deux demi-piles mettant en jeu les couples $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$.

Les solutions dans les deux compartiments de la pile ont le même volume $V = 100 \text{ mL}$. 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: $\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$

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 fem initiale E de cette pile peut s'écrire sous la forme:

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

2- On fixe la valeur de C_1 ; on modifie celle de C_2 et on mesure à chaque fois la valeur de la fem initiale E de la pile correspondante. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe (e) de la figure 1 traduisant l'évolution de E en fonction de $\log C_2$.

a- En exploitant la courbe (e), déterminer l'expression de la fem initiale E en fonction de $\log C_2$.

b- Déduire la valeur de C_1 .

3- Dans ce qui suit on prendra :

$$C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad C_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

a- Déterminer la valeur de la fem initiale E de la pile ainsi réalisée.

b- On laisse la pile débiter du courant dans un circuit extérieur.

b₁- Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction qui se produit spontanément.

b₂- 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.

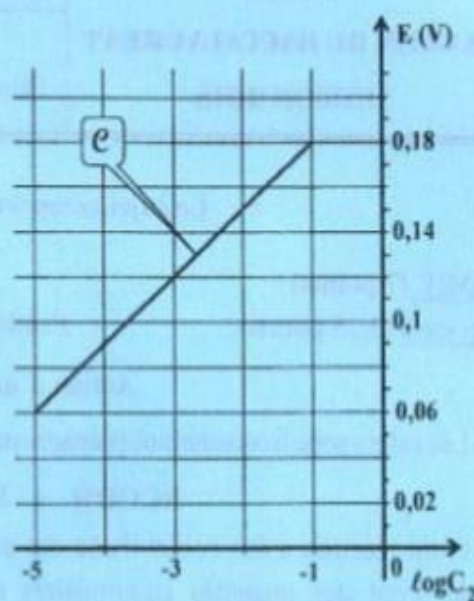


figure 1

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

On supposera 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.

Exercice n° 13

Dans une première étape, on relie les bornes de la pile à un voltmètre qui indique initialement une fem E_i . Dans une deuxième étape, tout en gardant le voltmètre branché, on relie les bornes de la pile à un résistor de résistance R et un interrupteur (K) tous les deux sont associés en série. On ferme l'interrupteur (K). Après une durée suffisante Δt_1 de fonctionnement de la pile (P), on observe, entre autres, un dépôt de nickel comme l'indique la figure 1 et le voltmètre indique une fem E_1 non nulle.

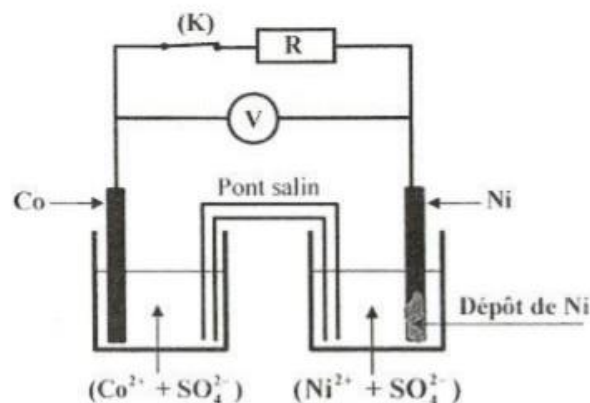


Figure 1

- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).
 - Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à (P).
 - Exprimer E_i en fonction de E° , C_1 et C_2 .
- En exploitant le résultat indiqué par la figure 1, préciser, en le justifiant, le pôle positif de la pile (P).
 - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant dans le circuit extérieur.
 - Déduire le signe de la fem E_1 .
- Après une durée Δt_2 ($\Delta t_2 > \Delta t_1$) de fonctionnement de la pile (P), on constate que la fem E de la pile s'annule lorsque $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer, dans ce cas, la valeur de $[Ni^{2+}]$.
 - Calculer les valeurs des concentrations initiales C_1 et C_2 . On donne $E_i = 0,05 \text{ V}$.
 - Déterminer la masse m du dépôt de nickel déposé après la durée Δt_2 . On donne : $M(Ni) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

On suppose qu'aucune des électrodes ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions restent constants durant le fonctionnement de la pile.

Exercice n° 14

Les ions Ni^{2+} de nickel réagissent avec le cobalt métallique Co pour donner du nickel métallique Ni et des ions Co^{2+} de cobalt selon la transformation modélisée par l'équation: $Ni^{2+} + Co \rightleftharpoons Ni + Co^{2+}$.

A une température θ convenable et à l'instant $t_0 = 0$, on mélange un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) de sel de nickel de concentration molaire $C_1 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} et un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de sel de cobalt de concentration molaire $C_2 = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Co^{2+} et on y introduit un excès de poudre de cobalt et de la grenaille de nickel.

A l'équilibre chimique, la quantité des ions Ni^{2+} dans le mélange réactionnel est: $(n_{Ni^{2+}})_f = 10^{-3} \text{ mol}$.

- Donner le sens d'évolution du système chimique entre l'instant $t_0 = 0$ et l'instant d'équilibre. Justifier.
- Exprimer en fonction de C_1 , V_1 , C_2 , V_2 et $(n_{Ni^{2+}})_f$, la constante d'équilibre K relative à la réaction étudiée. Montrer que $K = 10$.
- A la même température θ que précédemment, on réalise une pile électrochimique (P) constituée d:
 - un compartiment (A), placé à droite, comportant une électrode de nickel plongée dans un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ de la solution (S_1) de concentration molaire $C_1 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} ;
 - un compartiment (B), placé à gauche, comportant une électrode de cobalt plongée dans un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ de la solution (S_2) de concentration molaire $C_2 = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Co^{2+} .Les deux compartiments sont reliés par un pont salin.

En s'aidant du résultat de la question 2), déterminer la valeur de la fem standard E° de la pile (P).

- On relie la pile (P) à un circuit extérieur constitué d'un conducteur ohmique, d'un ampèremètre et d'un interrupteur K . A un instant $t_0' = 0$, pris comme origine des temps, on ferme le circuit.

a- Déterminer la valeur initiale E_i de la fem de la pile (P). En déduire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans cette pile lorsqu'elle débite du courant électrique.

b- L'intensité du courant débité par la pile (P) décroît dans le circuit jusqu'à s'annuler après une certaine durée de temps de fonctionnement.

Déterminer pendant cette durée, la variation de masse de chacune des électrodes Ni et Co en précisant, à chaque fois, s'il s'agit d'une augmentation ou d'une diminution.

On suppose qu'il n'y a ni changement de volume des solutions ni épuisement total des électrodes. On donne les masses molaires suivantes: $M_{Ni} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{Co} = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice n°15

A 25°C, on réalise une pile électrochimique (P) de symbole $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(\text{C}_1)||\text{Ni}^{2+}(\text{C}_2)|\text{Ni}$.

1. a) Schématiser la pile (P) et écrire l'équation chimique qui lui est associée.
 b) Exprimer la force électromotrice (fem) E_o de la pile réalisée en fonction de sa fem standard E° et des concentrations C_1 et C_2 .
2. On fait varier C_1 et C_2 et on mesure à chaque fois la valeur de la fem E_o de la pile. Les résultats des mesures faites ont permis de tracer la courbe de la figure 2, représentant $E_o = f(\log \frac{C_2}{C_1})$.

- a) Déterminer graphiquement l'équation de la courbe représentant

$$E_o = f(\log \frac{C_2}{C_1}).$$

- b) En déduire les valeurs de :
 - la fem standard E° de la pile,
 - la constante d'équilibre K de la réaction associée à la pile.

3. Sachant que les couples redox mis en jeu ont les potentiels standards d'électrode

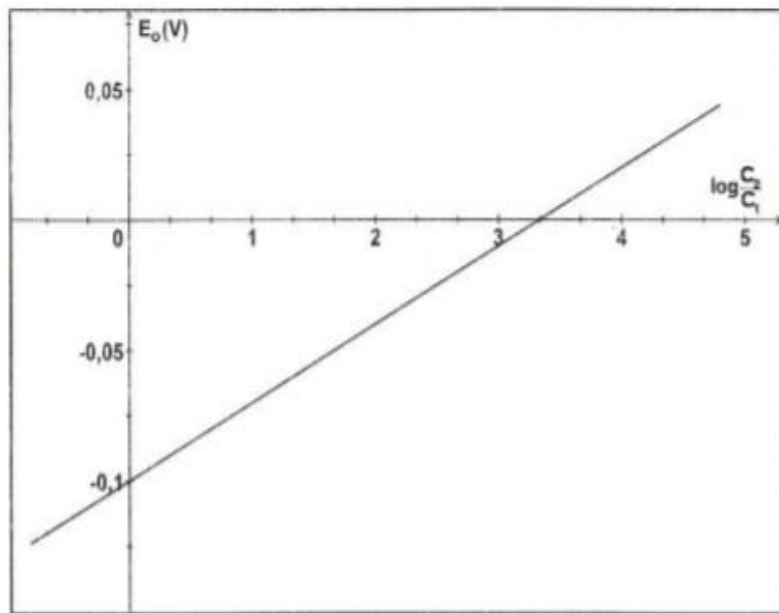


Fig.2

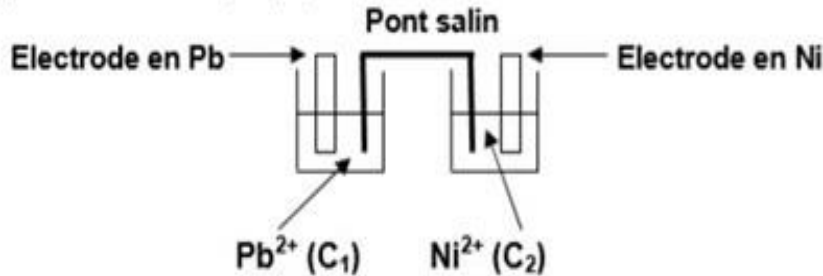
$$E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,13 \text{ V} \text{ et } E^\circ_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = -0,23 \text{ V} :$$

- a) comparer les pouvoirs réducteurs des deux couples redox mis en jeu,
 - b) retrouver la valeur de la fem standard E° de la pile.
4. Dans ce qui suit, on prendra $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 Déterminer dans ces conditions :
 - a) la réaction spontanée qui a lieu lorsque la pile débite dans un circuit extérieur,
 - b) les valeurs des concentrations molaires des ions Pb^{2+} et Ni^{2+} lorsque la pile est usée.

N.B. : On suppose dans tout l'exercice que les solutions aqueuses contenues dans les deux compartiments de la pile ont le même volume.

Correction

1- a) - Schéma de la pile (P)



- Equation associée à (P) : $\text{Pb} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Ni}$

b) $E_0 = E^\circ - 0,03 \log \pi = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$

2-a) Forme droite de la courbe $E_0 = f(\log \frac{C_2}{C_1}) \Rightarrow E_0 = a \log \frac{C_2}{C_1} + b$,

avec $a = 0,03 \text{ V}$ et $b = -0,1 \text{ V}$, d'où : $E_0 = 0,03 \log \frac{C_2}{C_1} - 0,1$.

b) - On a : $E_0 = -0,1 + 0,03 \log \frac{C_2}{C_1} = -0,1 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$ Par identification on déduit : $E^\circ = -0,1 \text{ V}$

- La pile ne débite plus $\Leftrightarrow E = 0$ et $\pi = K$. Ainsi, $K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} = 4,64 \cdot 10^{-4}$

3. a) $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$

\Rightarrow le couple $(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ est moins réducteur que le couple $(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$.

b) $E^\circ = E^\circ_{\text{Droite}} - E^\circ_{\text{Gauche}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,1 \text{ V}$

4. a) $E_0 = -0,13 \text{ V} < 0$ (ou $\frac{C_1}{C_2} = 10 > K$)

\Rightarrow La réaction inverse est spontanée : $\text{Pb}^{2+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Pb}$

b)

	$\text{Pb} +$	$\text{Ni}^{2+} \leftarrow$	$\text{Pb}^{2+} +$	Ni
--	---------------	-----------------------------	--------------------	-------------

A $t = 0$, on a :

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

A $t_{\text{éq}}$, on a :

	$(0,01 + y) \text{ mol.L}^{-1}$		$(0,1 - y) \text{ mol.L}^{-1}$	
--	---------------------------------	--	--------------------------------	--

$$K = \frac{10^{-1} - y}{10^{-2} + y} \Rightarrow y = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

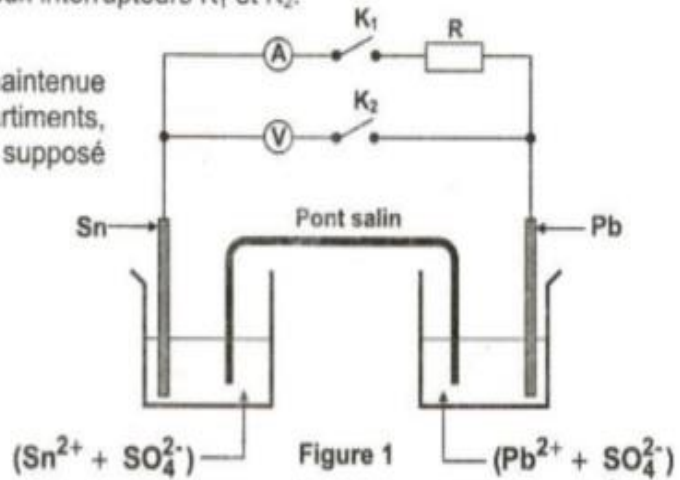
Par suite, on a : $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = 10,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice n°16

La pile représentée sur la **figure 1**, alimente un circuit extérieur comportant un conducteur ohmique de résistance **R**, un voltmètre, un ampèremètre et deux interrupteurs **K₁** et **K₂**.

Durant toute l'expérience, la température est maintenue constante, égale à **25°C**. Dans les deux compartiments, les deux solutions ont le même volume **V**, supposé constant, et la même concentration initiale :

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = [\text{Sn}^{2+}]_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$



- 1) a- Donner le symbole de la pile.
b- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
- 2) On ferme **K₂** et on laisse **K₁** ouvert. L'indication du voltmètre est telle que la **fem** initiale de la pile est : **E_i = V_{Pb} - V_{Sn} = 0,01 V**.
a- Préciser, en le justifiant, la polarité des bornes de la pile.
b- Déterminer la valeur de sa **fem** standard **E°**.
c- En déduire la valeur de la constante d'équilibre **K**.
- 3) A un instant pris comme origine des temps, on ouvre **K₂** et on ferme **K₁**.
a- Quel est le rôle du pont salin ?
b- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément. Justifier.
c- A un instant ultérieur de date **t₁**, la molarité en ion **Pb²⁺** a varié de **0,1 mol.L⁻¹**. La pile est-elle utilisée à cet instant ? Justifier.

Correction

Exercice 1

- 1) a- Symbole de la pile : $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (C_0) || \text{Pb}^{2+} (C_0) | \text{Pb}$; avec la concentration initiale des deux espèces est **C₀ = 0,5 mol.L⁻¹**

b- Equation chimique associée : $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$

- 2) a- $E_i = 0,01 \text{ V} > 0$ (Pb) ⇒ borne (+) ; (Sn) ⇒ borne (-)
b- $E_i = E^0 - 0,03 \log \pi \Rightarrow E^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]_0}{[\text{Pb}^{2+}]_0} = E^0$, $[\text{Sn}^{2+}]_0 = [\text{Pb}^{2+}]_0 \Rightarrow E^0 = 0,01 \text{ V}$.

c- À l'équilibre chimique, $E = 0 \Rightarrow E^0 - 0,03 \log K = 0 \Rightarrow K = 10^{E^0/0,03} = 10^{\frac{1}{3}} = 2,15$

- 3) a- Rôle du pont salin : - fermer le circuit
- assurer l'électro- neutralité des solutions
b- $E_i > 0 \Rightarrow$ la réaction possible spontanément est le sens direct de la réaction associée : $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$

c- $[\text{Pb}^{2+}]$ a varié de 0,1 mole,
 $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$

$$\begin{array}{l} t_0 : \quad \left[\begin{array}{cc} [\text{Pb}^{2+}]_0 & [\text{Sn}^{2+}]_0 \\ [\text{Pb}^{2+}]_0 - y_1 & [\text{Sn}^{2+}]_0 + y_1 \end{array} \right], y_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \end{array}$$

Lors du fonctionnement de la pile $[\text{Pb}^{2+}]$ diminue alors $[\text{Sn}^{2+}]$ augmente

$$\pi_1 = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_0 + y_1}{[\text{Pb}^{2+}]_0 - y_1} = \frac{0,6}{0,4} = 1,5; \quad \pi_1 \neq K, \text{ donc la pile n'est pas utilisée.}$$

Exercice n°17

On réalise, à 25°C, une pile électrochimique (P) symbolisée par : $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (\text{C}_1) \parallel \text{Sn}^{2+} (\text{C}_2) \mid \text{Sn}$.

La fem initiale de la pile est $E_i = -0,04 \text{ V}$.

- 1) Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
- 2) Préciser, en le justifiant, la polarité de ses bornes.
- 3) Donner l'expression de E_i en fonction de la fem standard E° de la pile et des concentrations C_1 et C_2 .
- 4) L'ayant fermée sur un circuit extérieur, la pile est usée lorsque les molarités en ions Sn^{2+} et Pb^{2+} deviennent respectivement $0,76 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a- Déterminer, la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée.
 - b- En déduire la valeur de la fem standard E° de la pile.
 - c- Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode $E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})}$, sachant que $E^\circ_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = -0,14 \text{ V}$.
- 5) On suppose que les volumes des solutions dans les deux compartiments de la pile (P) sont égaux et restent inchangés au cours du temps.
 - a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
 - b- Déterminer les valeurs des concentrations C_1 et C_2 .

Correction

- 1- L'équation chimique associée à la pile: $\text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$.
- 2- $E_i = -0,04 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Pb}$: borne positive; Sn borne negative.
- 3- $E_i = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]_0}{[\text{Sn}^{2+}]_0} = E^\circ - 0,03 \log \frac{\text{C}_1}{\text{C}_2}$
- 4- a- $K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}}$, A.N: $K = 0,46$.
 b- $E^\circ = 0,03 \log K$, A.N: $E^\circ = -0,01 \text{ V}$.
 c- $E^\circ = E^\circ_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} - E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})}$; $E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} - E^\circ$; A.N: $E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,013 \text{ V}$.
- 5- a- $E_i = -0,04 \text{ V} < 0$: la réaction spontanée est :

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

$t=0$	C_1	\longrightarrow	C_2
t_f	$\text{C}_1 - y_f$		$\text{C}_2 + y_f$

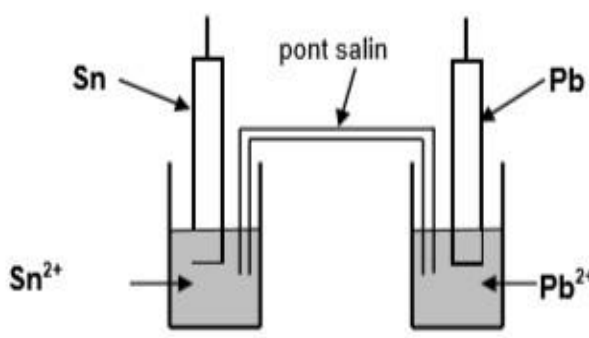
 b- $\text{C}_1 - y_f + \text{C}_2 + y_f = \text{C}_1 + \text{C}_2 = 1,11 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{C}_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice n°18

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 force électromotrice (fem) E est donnée par l'expression :

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

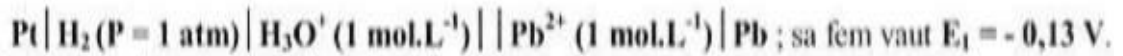
- 1-a- Ecrire l'équation associée à la pile (P).
 - b- Schématiser la pile (P) et donner son symbole.
- 2- La mesure de E , pour $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, donne : $-0,05 \text{ V}$.
 - a- Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite du courant.
 - b- Calculer la valeur de E^0 .
 - c- Déterminer la valeur du potentiel standard du couple Sn^{2+}/Sn , sachant que celle du couple Pb^{2+}/Pb est : $-0,13 \text{ V}$.
 - 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.

1-a	l'équation s'écrit : $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$
1-b	 <p>Le symbole est : $\text{Sn} \text{Sn}^{2+} (C_1) \text{Pb}^{2+} (C_2) \text{Pb}$</p>
	$E < 0$, la réaction qui a eu lieu spontanément est la réaction inverse
2-b	<p>La valeur de E°, $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$, Donc $E^\circ = E + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$</p> <p>A.N $E^\circ = -0,05 + 0,03 \log 10^2 = 0,01\text{V}$</p>
2-c	$E^\circ = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \Rightarrow E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E^\circ = -0,13 - 0,01 = -0,14\text{V}$
3-	A l'équilibre on a : $E = E^\circ - 0,03 \log K = 0$; $K = 10^{E^\circ/0,03} = 2,15$
4-a	<p>l'équation s'écrit : $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$</p> <p>A $t=0$ C_1 C_2</p> <p>t_{eq} $C'_1 = C_1 + y$ $C'_2 = C_2 - y$</p> <p>La constante $K = \frac{C_2 - y}{C_1 + y} \Rightarrow y = \frac{C_2 - KC_1}{K + 1} = 0,31 \text{mol.L}^{-1}$</p> <p>$C'_1 = 0,32 \text{mol.L}^{-1}$ et $C'_2 = 0,69 \text{mol.L}^{-1}$</p>
4-b	l'augmentation de $[\text{Pb}^{2+}]$ entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens direct E change de signe, la polarité s'inverse.

Exercice n°19

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

I) On réalise la pile électrochimique (P₁) de symbole :



1- Donner le schéma annoté de cette pile.



Montrer que la valeur du potentiel standard d'électrode du couple Pb^{2+}/Pb est :



II) Maintenant, on réalise la pile électrochimique (P₂) constituée de deux demi-piles (A) et (B) qui communiquent 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 **PbCl₂** de concentration molaire **C₁** et de volume **V₁ = 0,05 L**.

- la demi-pile (B), placée à droite, est constituée d'une lame d'étain **Sn** plongée dans une solution aqueuse de chlorure d'étain **SnCl₂** de concentration molaire **C₂** et de volume **V₂ = 0,05 L**.

À l'instant **t = 0**, la fem de cette pile est **E₂ = - 0,04 V** et sa fem standard est **E₂⁰ = - 0,01 V**.

1- Préciser, en le justifiant, les signes des pôles de la pile (P₂).

2- Lorsque la pile (P₂) 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 **Sn²⁺/Sn**.

4- Après une durée **Δt** de fonctionnement de la pile (P₂), on constate que l'intensité **I** du courant électrique s'annule lorsque **[Pb²⁺] = 3,5.10⁻³ mol.L⁻¹**, on demande dans ce cas de :

a- déterminer **[Sn²⁺]**,

b- calculer les valeurs des concentrations initiales **C₁** et **C₂**,

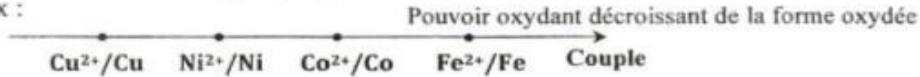
c- déterminer la masse du dépôt métallique qui apparaît à la surface de l'une des électrodes pendant la durée **Δt**, sachant que les masses molaires sont **M(Pb) = 207 g.mol⁻¹** et **M(Sn) = 119 g.mol⁻¹**.

5- La pile (P₂) étant usée (ne débite plus de courant électrique), on dissout totalement dans la demi-pile (B) des cristaux de chlorure d'étain **SnCl₂**; sans modifier le volume initial de la solution. Préciser, en le justifiant, le signe de la fem **E₃** 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.

Exercice n°20

On donne la classification électrochimique par pouvoir oxydant décroissant des formes oxydées de quelques couples redox :



Les potentiels standards d'électrode $E_{ox/red}^0$, des couples considérés à 25°C, sont consignés dans le tableau ci-contre.

$E_{ox/red}^0$ (V)	-0,28	0,34	-0,44	-0,26
Couple ox/red

- 1) a- Définir le potentiel standard d'électrode $E_{ox/red}^0$ d'un couple ox/red.
b- Recopier puis compléter le tableau précédent. Justifier la réponse.
- 2) Dans les conditions standards, on réalise une pile (A), en associant la demi-pile normale à hydrogène, placée à gauche, avec la demi-pile constituée par le couple Fe²⁺/Fe placée à droite.
La mesure de la fem de la pile (A) donne $E = -0,44$ V.
a- Donner le symbole de la pile réalisée.
b- A l'instant $t = 0$, on relie les bornes de cette pile à un résistor de résistance R. Préciser la polarité de la pile (A) et le sens du courant électrique qui circule dans le résistor.
- 3) On réalise une pile (B) symbolisée par : $Co|Co^{2+}(C_1)||Ni^{2+}(C_2=0,1\text{ mol.L}^{-1})|Ni$.
a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (B).
b- Montrer que la fem standard de la pile (B) est : $E^0 = 0,02$ V. Dédurre que l'expression de la fem de la pile (B) s'écrit : $E = -0,01 - 0,03 \log C_1$.
c- Dans la pile (B), on fait varier maintenant la concentration C_1 sans modifier la concentration C_2 .
Les mesures de E fournissent les valeurs consignées dans le tableau ci-contre.
c₁ - Reproduire et compléter le tableau. Justifier la réponse.
c₂ - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile B₃ lorsqu'elle débite du courant. La comparer à celle qui se produit spontanément dans B₁ et justifier la réponse.

Pile	B ₁	B ₂	B ₃
C ₁ (mol.L ⁻¹)	1,00
E (V)	0,02	0,00

Correction

1-a-	$E_{ox/red}^0$ est la fem de la pile, prise dans les conditions standards, constituée par la demi-pile associée à ce couple placée à droite et l'électrode normale à hydrogène placée à gauche.												
1-b-	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>$E_{ox/red}^0$(V)</td> <td>-0,28</td> <td>0,34</td> <td>-0,44</td> <td>-0,26</td> </tr> <tr> <td>Couple ox/red</td> <td>Co²⁺/Co</td> <td>Cu²⁺/Cu</td> <td>Fe²⁺/Fe</td> <td>Ni²⁺/Ni</td> </tr> </table> <p>Justification : le couple redox qui a le potentiel standard d'électrode le plus élevé est le plus oxydant.</p>	$E_{ox/red}^0$ (V)	-0,28	0,34	-0,44	-0,26	Couple ox/red	Co ²⁺ /Co	Cu ²⁺ /Cu	Fe ²⁺ /Fe	Ni ²⁺ /Ni		
$E_{ox/red}^0$ (V)	-0,28	0,34	-0,44	-0,26									
Couple ox/red	Co ²⁺ /Co	Cu ²⁺ /Cu	Fe ²⁺ /Fe	Ni ²⁺ /Ni									
2-a	$Pt H_2 (P = 1 \text{ atm}) H_3O^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) Fe^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) Fe$												
2-b-	$E < 0$ or $E = V_{Fe} - V_{Pt} =>$ Electrode en Fe : Borne (-) Electrode en Pt : Borne (+) Le courant circule à travers le résistor, de la borne en Pt vers la borne en Fe.												
3-a-	$Co + Ni^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Ni$												
3-b-	$E^0 = E^0(Ni^{2+}/Ni) - E^0(Co^{2+}/Co) = -0,26 - (-0,28) = 0,02V$ $E = E^0 - 0,03 \log(\pi)$; $E = 0,02 - 0,03 \log \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$ d'où $E = -0,01 - 0,03 \log C_1$.												
3-c-	C ₁) <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>Pile</td> <td>B₁</td> <td>B₂</td> <td>B₃</td> </tr> <tr> <td>C₁(mol.L⁻¹)</td> <td><u>0,10</u></td> <td><u>10⁻¹³ = 0,46</u></td> <td>1,00</td> </tr> <tr> <td>E(V)</td> <td>0,02</td> <td>0,00</td> <td><u>-0,01 V</u></td> </tr> </table> <p>Justification : expression latérale</p> C ₂) $Ni + Co^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Co$ Cette réaction est inverse de celle qui se produit dans B1. En effet, $E_1 > 0$ alors que $E_3 < 0$.	Pile	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁ (mol.L ⁻¹)	<u>0,10</u>	<u>10⁻¹³ = 0,46</u>	1,00	E(V)	0,02	0,00	<u>-0,01 V</u>
Pile	B ₁	B ₂	B ₃										
C ₁ (mol.L ⁻¹)	<u>0,10</u>	<u>10⁻¹³ = 0,46</u>	1,00										
E(V)	0,02	0,00	<u>-0,01 V</u>										

Exercice n°21

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 figure 1).

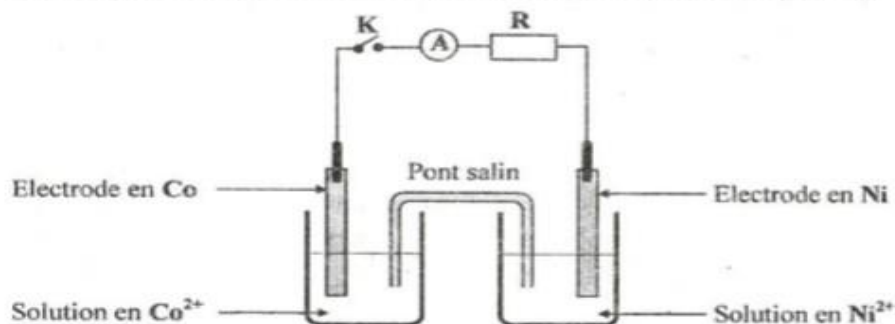
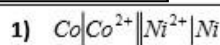


figure 1

- L'équation chimique associée à cette pile est : $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$.
- La constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée est : $K_1 = 4,64$.
- La fem de la pile étudiée est donnée par la relation : $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$; E° étant la fem 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 fem initiale de cette pile, à l'aide d'un voltmètre de très grande résistance, donne : $E_i = -0,01 \text{ V}$.
 - a- Préciser, en le justifiant, le pôle positif de la pile (P).
 - b- Déterminer la valeur de E° puis comparer, en le justifiant, les pouvoirs réducteurs des couples rédox mis en jeu dans la pile (P).
 - c- Montrer que la valeur du rapport des concentrations molaires initiales est : $\frac{[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Ni}^{2+}]_0} = 10$.
- 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 $90,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - b1- Montrer que les concentrations molaires initiales des ions Co^{2+} et Ni^{2+} vérifient la relation suivante : $[\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Ni}^{2+}]_0 = 1,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - b2- Dédurre de ce qui précède les valeurs de $[\text{Co}^{2+}]_0$ et $[\text{Ni}^{2+}]_0$.

Correction



2) a- $E_i < 0 \Rightarrow \text{Co}$ est le pôle positif de la pile (P).

b- $E^\circ = 0,03 \log K_1$; $E^\circ = 0,02 \text{ V}$. $E^\circ = E^\circ_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} - E^\circ_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co})} > 0 \Rightarrow \text{Co}$ est plus réducteur que Ni.

c- $E_i = E^\circ = 0,03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Ni}^{2+}]_0} \Rightarrow \frac{[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Ni}^{2+}]_0} = 10^{\frac{E^\circ - E_i}{0,03}}$; AN : $\frac{[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Ni}^{2+}]_0} = 10$.

3) a- $E_i < 0 \Rightarrow$ la réaction se produit inversement.

b-b1 $[\text{Co}^{2+}]_f = [\text{Co}^{2+}]_0 - y_f$ et $[\text{Ni}^{2+}]_f = [\text{Ni}^{2+}]_0 + y_f \Rightarrow [\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Ni}^{2+}]_0 = [\text{Co}^{2+}]_f + [\text{Ni}^{2+}]_f$ or $K_1 = \frac{[\text{Co}^{2+}]_f}{[\text{Ni}^{2+}]_f}$

$\Rightarrow [\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Ni}^{2+}]_0 = [\text{Co}^{2+}]_f \left\{ 1 + \frac{1}{K_1} \right\}$. AN : $[\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Ni}^{2+}]_0 = 1,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

b-b2 $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10 [\text{Ni}^{2+}]_0$ et $[\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Ni}^{2+}]_0 = 1,10 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{Co}^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice n°22

On suppose que les volumes des deux solutions contenues dans les deux compartiments de la pile sont égaux et restent constants au cours de son fonctionnement.

A 25°C, on réalise la pile électrochimique (P) formée par les deux couples redox Fe^{2+}/Fe et Cd^{2+}/Cd , dont le schéma est donné par la figure 1 et telles que les concentrations $[\text{Fe}^{2+}] = C$ et $[\text{Cd}^{2+}] = C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

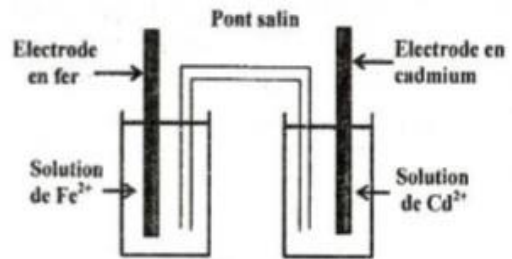


figure 1

2- On maintient la valeur de la concentration des ions Cd^{2+} constante et égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour différentes valeurs de la concentration C en ions Fe^{2+} , on mesure à l'aide d'un voltmètre la fem initiale E de la pile (P) réalisée. Les valeurs de E sont consignées dans le tableau ci-contre :

Pile (P)	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
$E \text{ (V)}$	0,01	0,04	0,10

- a- Ecrire l'expression de la fem E de la pile en fonction des concentrations en ions Cd^{2+} , C et de la fem standard E^0 de la pile.
- b- A partir du tableau, montrer que la valeur de la fem standard de la pile (P) est $E^0 = 0,04 \text{ V}$.
- c- Comparer les pouvoirs réducteurs des couples redox mis en jeu.
- 3- Avec la pile (P₃), on réalise le circuit électrique comportant un ampèremètre A, un voltmètre V, un résistor R et deux interrupteurs K_1 et K_2 dont le schéma est donné par la figure 2. On maintient la concentration des ions Cd^{2+} constante et égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

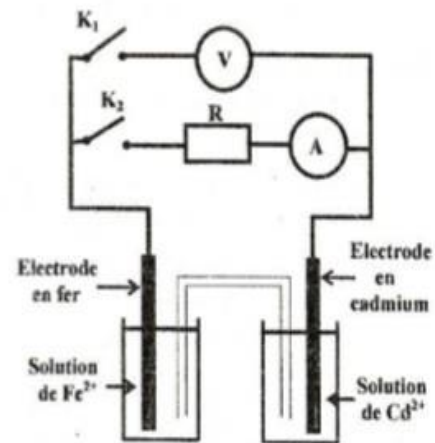
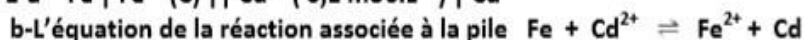


figure 2

- a- L'interrupteur K_2 étant ouvert, on ferme K_1 ; calculer la valeur de la fem initiale E_3 indiquée par le voltmètre et en déduire la polarité de la pile (P₃).
- b- A l'instant $t = 0$, on ferme aussi K_2 .
- b₁- Préciser le sens de déplacement des électrons dans le circuit électrique extérieur à la pile.
- b₂- Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément.
- 4- Après une durée suffisante de fonctionnement de la pile (P₃), l'ampèremètre indique une intensité nulle. Les concentrations des ions Cd^{2+} et Fe^{2+} prennent, respectivement, les valeurs C_1 et C_2 et aucune des électrodes n'est complètement consommée.

- a- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.
- b- Calculer C_1 et C_2 .

Correction



2-a- $E = E^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = E^0 - 0,03 \log \frac{C}{[\text{Cd}^{2+}]}$

b- $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E^0 = E = 0,04 \text{ V}$

c- $E^0 = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > 0$ d'où $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) > E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ donc le couple $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ est plus réducteur que $(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.

3-a- $E_3 = 0,07\text{V}$. $V_{\text{Fe}} > 0$; Cd est la borne positive et Fe est la borne négative

b₁- les électrons se déplacent dans le circuit extérieur à la pile de l'électrode Fe vers l'électrode Cd

b₂- $\text{Cd}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$

4-a- A l'équilibre, $E = 0$ et $\pi = K \Rightarrow E = E^0 - 0,03 \log K \Rightarrow K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 21,54$

b- $C_1 + C_2 = C + C_0$ et $K = \frac{C_2}{C_1}$ $C_1 = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 0,105 \text{ mol.L}^{-1}$

Commentaires :

Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une "pile électrochimique"

Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée. La force électromotrice E d'une pile est la différence de potentiel électrique, en circuit ouvert, entre la borne de droite de la pile et sa borne de gauche. Soit: $E = V_{\text{bd}} - V_{\text{bg}}$

Exercice n°23

Un groupe d'élèves est chargé, lors d'une séance de travaux pratiques, de réaliser une pile électrochimique (P) afin d'étudier son fonctionnement. On met à leur disposition un fil de nickel, un fil de cuivre, un pont salin et deux béchers (1) et (2) contenant respectivement un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de nickel (NiSO_4) de concentration molaire $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) (CuSO_4) de concentration molaire $C_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation chimique associée à la pile (P) ainsi réalisée est : $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$

L'étude est faite à la température de 25°C . A cette température, la constante d'équilibre relative à l'équation associée à la pile (P) est $K = 10^{20}$.

On supposera que durant le fonctionnement de la pile (P), il n'y a ni changement des volumes des solutions ni risque d'épuisement des fils.

On rappelle que la fem de la pile étudiée s'exprime par : $E = E^0 - 0,03 \log \left[\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right]$; E^0 étant la fem

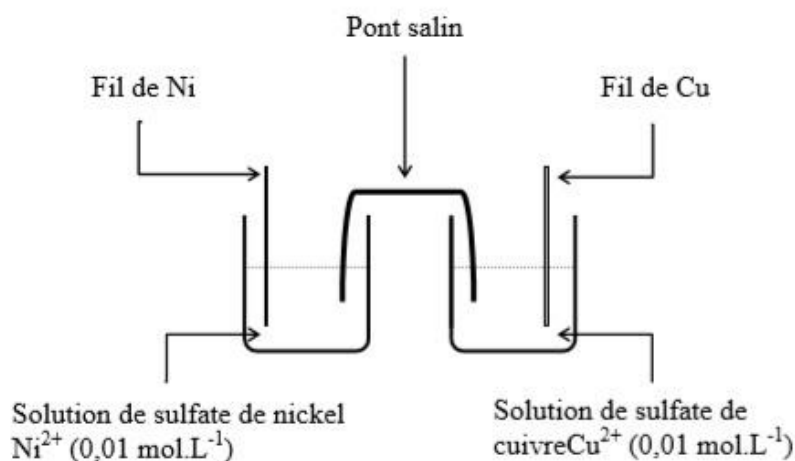
standard de la pile.

- 1- a- Donner le schéma de la pile (P).
- b- Déterminer la valeur de la fem initiale E_1 de cette pile.
- c- Préciser, en le justifiant, le pôle positif de la pile (P).
- 2- La pile ainsi réalisée est placée dans un circuit électrique comportant un conducteur ohmique, un ampèremètre et un interrupteur. On ferme le circuit à l'instant de date $t = 0$.
 - a- Ecrire l'équation de la transformation chimique qui se déroule au niveau de chaque fil, au cours du fonctionnement de la pile (P).
 - b- En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation spontanée qui a lieu dans cette pile.
 - c- A un instant ultérieur de date t_1 , la pile cesse de débiter du courant dans le circuit extérieur. Déterminer pour $t \geq t_1$, la molarité des ions Ni^{2+} ainsi que la variation de masse $|\Delta m|$ du fil de nickel en précisant s'il s'agit d'une diminution ou d'une augmentation.

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

1)

a) Le schéma de la pile est déduit à partir l'équation de la réaction associée et des solutions dans chaque compartiment de la pile.



b) La fem initiale est $E_i = E^0 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} = E^0$

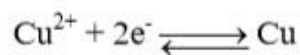
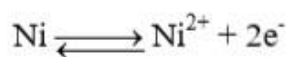
Avec $E^0 = 0,03 \log K$

AN : $E_i = 0,6 V$.

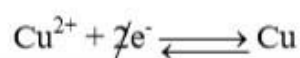
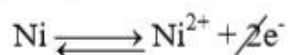
c) $E = V(\text{Cu}) - V(\text{Ni}) > 0$; le fil de cuivre représente le pôle positif de la pile (P).

2)

a) Les électrons circulent dans le conducteur ohmique de l'électrode de Nickel vers l'électrode de cuivre.



b) L'équation de la réaction spontanée



c) La pile cesse de débiter du courant électrique lorsque la réaction associée atteint l'état final d'équilibre dynamique.

$K = 10^{20}$ l'équilibre est très avancé vers la droite, la réaction peut être considérée comme **totale** le réactif en défaut est donc totalement consommé à la fin de la réaction.

Equation chimique		$Ni + Cu^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Cu$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol.L ⁻¹)			
Initial	0	$n_0(Ni)$ excès	$C_2.V$	$C_1.V$	$n_0(Cu)$
final	x_f	$n_0(Ni) - x_f$	$C_2.V - x_f = 0$	$C_1.V + x_f$	$n_0(Cu) + x_f$

$C_2.V - x_f = 0$, l'avancement finale est alors $x_f = C_2.V$

A la fin de la réaction $n(Ni^{2+}) = C_1.V + x_f$ et $[Ni^{2+}] = C_1 + C_2 = 2.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

La masse de cuivre déposé est $|\Delta m| = M(Cu) |\Delta n|$.

AN : $|\Delta m| = 58,7.10^{-3} \text{ g}$

• Il s'agit d'une diminution car le fil de Nickel est le siège d'une oxydation.

Exercice n°24

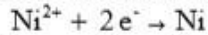
Dans tout l'exercice, on suppose que le volume de la solution contenue dans chaque compartiment de la pile reste constant et qu'aucune des deux électrodes ne disparaît complètement durant le fonctionnement de la pile. A 25 °C, on réalise une pile électrochimique P_1 symbolisée par : $Ni | Ni^{2+} (C_1) || Co^{2+} (C_2) | Co$.

- 1- Ecrire l'équation chimique associée à la pile P_1 .
- 2- Après une durée de fonctionnement de la pile P_1 , on constate qu'il y a formation d'un dépôt de nickel sur la lame de nickel.
 - a) Ecrire, en justifiant la réponse, l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans P_1 lorsque celle-ci débite du courant électrique.
 - b) Préciser, en le justifiant, le signe de la fem initiale E_1 de la pile P_1 .
- 3- Exprimer la force électromotrice initiale E_1 de P_1 en fonction de sa force électromotrice standard E_0 et des concentrations C_1 et C_2 .
- 4- Pour des concentrations $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, la fem initiale de P_1 vaut $E_1 = -0,05 \text{ V}$.
 - a) Déterminer la valeur de la fem standard E_0 de la pile P_1 ainsi que celle de la constante d'équilibre K de la réaction qui lui est associée.
 - b) Déterminer les concentrations C'_1 et C'_2 respectivement des ions Ni^{2+} et Co^{2+} lorsque P_1 ne débite plus de courant électrique.
 - c) On ajoute une petite quantité de cristaux de sulfate de cobalt $CoSO_4$ dans le compartiment de droite de la pile P_1 .
 - c1- Dire, en le justifiant, dans quel sens évolue le système.
 - c2- Préciser alors la polarité des électrodes de la pile.
- 5- On réalise une pile électrochimique P_2 constituée par l'électrode normale à hydrogène ENH placée à gauche et la demi-pile qui met en jeu le couple redox Co^{2+}/Co dans les conditions standard, placée à droite. Les deux compartiments sont reliés par un pont salin. La valeur initiale de la fem de cette pile est $E_2 = -0,28 \text{ V}$.
 - a) Schématiser la pile P_2 réalisée avec toutes les précisions nécessaires.
 - b) Définir le potentiel standard d'un couple redox.
 - c) Déterminer la valeur du potentiel standard du couple Co^{2+}/Co . Déduire celle du couple Ni^{2+}/Ni .

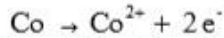
Physique : (11 points)

1- L'équation de la réaction associée à P_1 : $Ni + Co^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + Co$

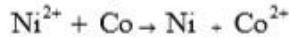
2- a) La transformation ayant lieu dans le compartiment de gauche est :



La transformation ayant lieu dans le compartiment de droite de P_1 est :



Donc l'équation de la réaction spontanée s'écrit :



b) La réaction spontanée se produit dans le sens inverse de l'équation associée ainsi la fem de P_1 est négative ($E_i < 0$).

$$3- E_i = E_{Co^{2+}/Co}^0 - E_{Ni^{2+}/Ni}^0 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} = E^0 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$$

$$4- a) E_0 = E_1 + 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} \text{ or } E_1 = -0,05 \text{ V ; } C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } E_0 = -0,02 \text{ V. A}$$

$$\text{l'équilibre } E = 0 \text{ d'où } E_0 - 0,03 \log K = 0 \text{ ainsi } K = 10^{\frac{E_0}{0,03}} \text{ or } E_0 = -0,02 \text{ V par suite } K = 0,215$$

b)

On a	Equation chimique		$Ni + Co^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + Co$
	Etat du système	Avancement volumique	
	Etat initial	0	$C_2 \quad C_1$
	Etat d'équilibre	$y_{\text{éq}}$	$C_2' = C_2 + y_{\text{éq}} \quad C_1' = C_1 - y_{\text{éq}}$

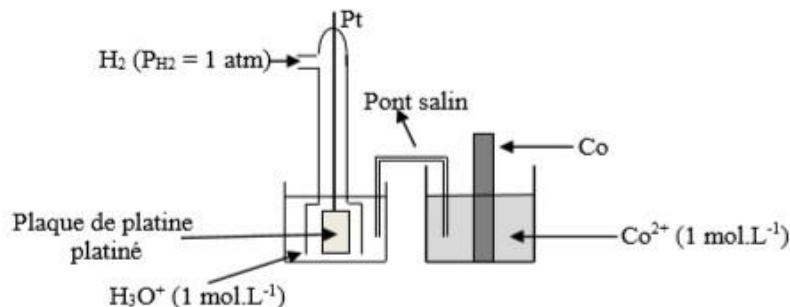
$$K = \frac{[Ni^{2+}]_{\text{éq}}}{[Co^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{C_1 - y_{\text{éq}}}{C_2 + y_{\text{éq}}} \text{ d'où } y_{\text{éq}} = \frac{C_1 - KC_2}{K+1} = 0,81$$

Donc $y_{\text{éq}} = 0,81 \text{ mol.L}^{-1}$ d'où
 $C_1' = C_1 - y_{\text{éq}} = 0,19 \text{ mol.L}^{-1}$ et
 $C_2' = C_2 + y_{\text{éq}} = 0,91 \text{ mol.L}^{-1}$

c)c1- L'ajout d'une petite quantité de sulfate de cobalt dans le compartiment de droite à volume constant fait augmenter la concentration des ions Co^{2+} or et d'après la loi de modération, l'équilibre précédent se déplace dans le sens qui fait diminuer la concentration de cette espèce, ce qui correspond au sens direct de l'équation associée.

c2- Le sens direct correspond à $E > 0$ ainsi Co est le pôle positif de la pile et Ni son pôle négatif.

5- a)



b) Le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox/Red est par définition la fem de la pile constituée par l'électrode normale à hydrogène, placée à gauche et la demi pile mettant le couple Ox/Red dans les conditions standard, placée à droite.

$$c) \text{ On a : } E_{Co^{2+}/Co}^0 = E_2 = -0,28 \text{ V}$$

$$\text{On a } E_0 = E_{Co^{2+}/Co}^0 - E_{Ni^{2+}/Ni}^0 \text{ d'où } E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = E_{Co^{2+}/Co}^0 - E_0 \text{ or } E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28 \text{ V et } E_0 = -0,02 \text{ V}$$

donc $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,26 \text{ V}$

Exercice n°25

Lors d'une séance de travaux pratiques, on réalise à 25°C, une pile (P) en reliant à l'aide d'un pont salin :

- une demi-pile (A), placée à gauche, constituée par une lame d'étain Sn plongée dans un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure d'étain II SnCl_2 de concentration $C_1 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$;
- une demi-pile (B), placée à droite, constituée par une lame de fer Fe plongée dans un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de fer II FeCl_2 de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

On relie la pile (P) à un conducteur ohmique et à un ampèremètre ; on ferme le circuit à l'instant $t = 0$. On suppose qu'il n'y a ni changement de volume des solutions ni risque d'épuisement des lames. On donne les potentiels standard suivants : $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

- 1) a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).
b- Déterminer la valeur initiale E_f de la fem de la pile (P).
c- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile lorsqu'elle débite du courant.
d- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée.
- 2) Les diagrammes D_1 , D_2 , D_3 et D_4 de la figure 2 de la feuille annexe (page 5/5) se présentent sous la forme d'histogrammes indiquant la quantité de matière en ions Sn^{2+} et celle en ions Fe^{2+} . Parmi ces diagrammes, un ou plusieurs correspondent à des états de la pile (P).
 - a- Identifier, en le justifiant, le diagramme qui correspond à l'état initial de la pile (P).
 - b- Déterminer la quantité de matière en ions Sn^{2+} et celle en ions Fe^{2+} dans la pile (P) lorsque celle-ci atteint l'état d'équilibre dynamique, puis, représenter sur la figure 2 de la feuille annexe (page 5/5 à remettre avec la copie) les histogrammes du diagramme D_5 correspondant.
 - c- Identifier, en justifiant, le(s) diagramme(s) relatif(s) à un (des) état(s) intermédiaire(s) du fonctionnement de la pile (P). Puis, déterminer à chaque fois la valeur de la fem correspondante.

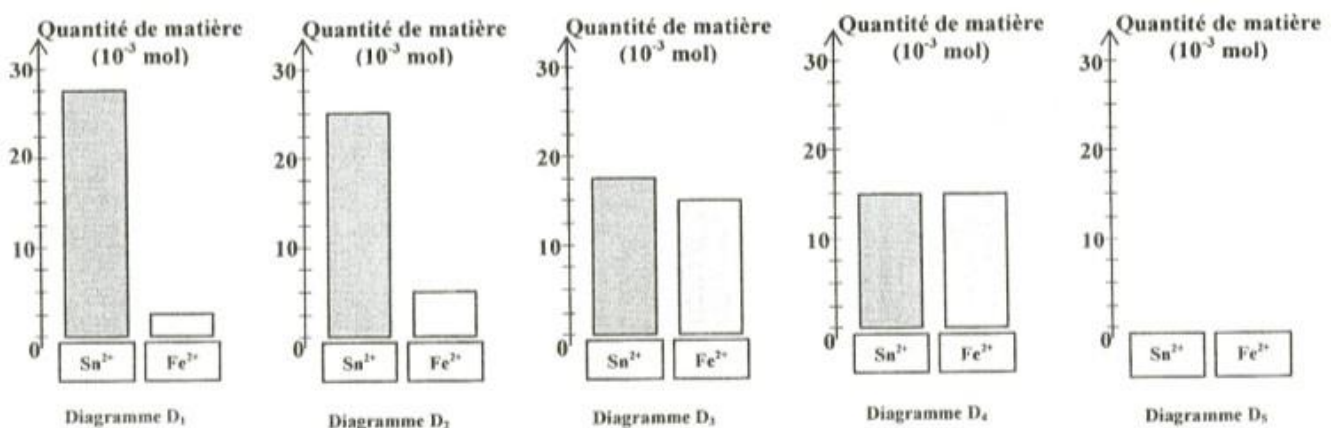


Figure 2