

Exercice n°1 :

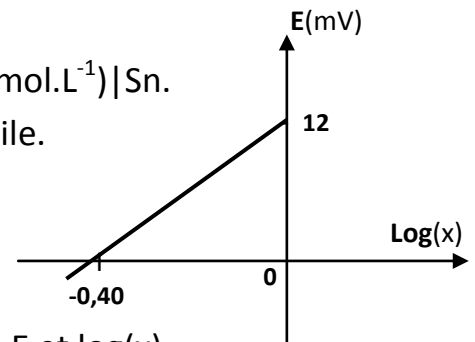
On donne $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26\text{V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$.

- 1) a. Qu'appelle-t-on : E° (Ox/Red) ?
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 : $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}(10^{-2}\text{mol.L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+}(10^{-3}\text{mol.L}^{-1}) | \text{Cu}$.
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 $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$, calculer $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$.
- 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+} .

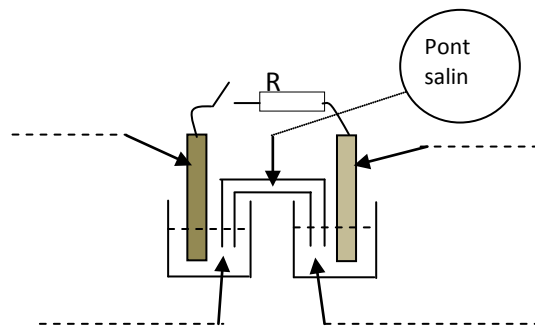


Exercice n°4 :

Une pile constituée de deux demi-piles Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn reliées par un pont salin, les concentrations initiales des ions Pb^{2+} et Sn^{2+} sont égales à $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A un instant t , la fem de cette pile est donnée par la relation :

$$E = E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$



- Légender le schéma de la pile.
 - Donner le symbole et écrire l'équation chimique associée à cette pile.
- On ferme l'interrupteur, au bout d'une durée suffisante, on constate un dépôt de plomb sur la plaque de plomb.
 - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile.
 - Indiquer sur le schéma, en justifiant, le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.
- Expliquer la diminution de la f.é.m. de la pile lorsqu'elle fonctionne.
- À l'équilibre, la concentration molaire $[\text{Sn}^{2+}]$ devient égale au double de la concentration molaire $[\text{Pb}^{2+}]$.
 - Déterminer les valeurs de la constante d'équilibre K de la réaction associée à cette pile et la f.é.m. standard E° de la pile.
 - En déduire le potentiel standard du couple $(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ sachant que $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$.
 - Calculer les concentrations des ions Pb^{2+} et Sn^{2+} à l'équilibre.

Exercice n°5 :

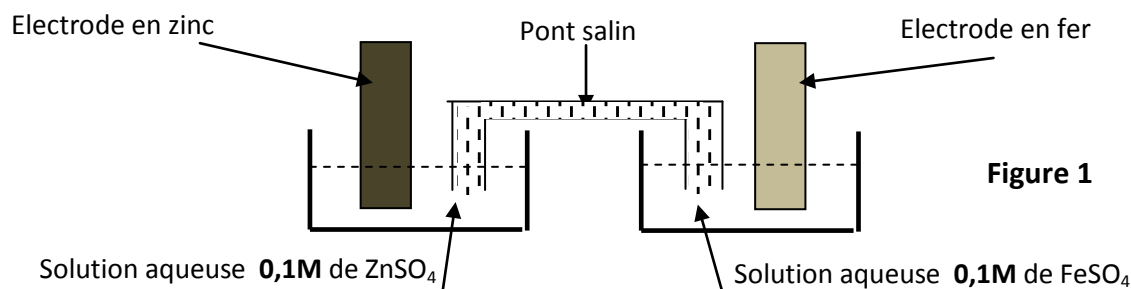
1) On réalise la pile P_1 formée par l'électrode normale à hydrogène, placée à gauche et l'électrode formée par le couple $\text{Ni}^{2+} (1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})/\text{Ni}$, placée à droite.

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

- Faire un schéma, avec toutes les précisions nécessaires, de la pile P_1 .
 - 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.
 - Déterminer le potentiel standard d'électrode $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$.
- 2) On réalise la pile P_2 en associant les deux couples redox suivants : $\text{Ni}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})/\text{Ni}$ placé à gauche et $\text{Co}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})/\text{Co}$ placé à droite. On donne $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28\text{V}$.
- Donner le symbole de la pile P_2 et écrire l'équation chimique associée à cette pile.
 - 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.
 - Prévoir dans quel sens va évoluer la pile P_2 en circuit fermé.
 - Calculer les concentrations molaires $[\text{Co}^{2+}]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$ quand la pile P_2 est totalement usée.

Exercice n°6 :

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 : $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$.

On donne $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$.

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 **0,32V**.

a. Justifier que la valeur **0,32V** représente la fem normale E° de la pile.

b. Calculer $E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$.

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 fem devient **$E=0,35V$** .

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 **$E=0,32V$** .

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

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 **$E_1=0,29V$** .

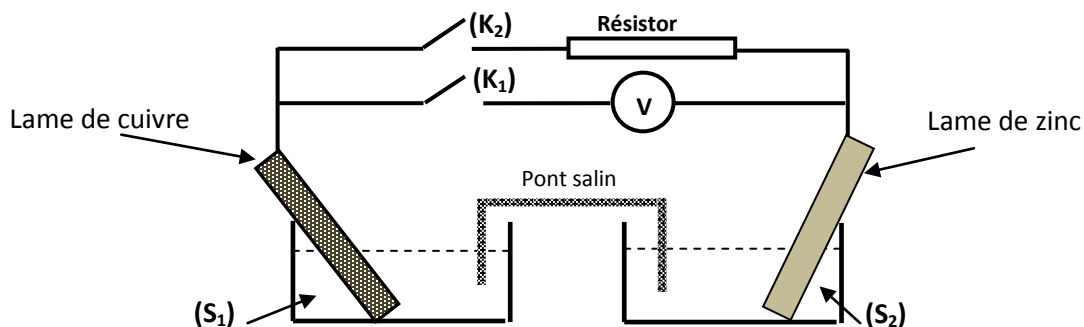
Calculer, à cet instant, les concentrations $[Fe^{2+}]$ ou $[Zn^{2+}]$.

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°7 :

On réalise, à 25°C, la pile Daniell schématisée ci-dessous:



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

(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 :

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

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 $U = V_{\text{Zn}} - V_{\text{Cu}} = -1,1 \text{ V}$.

a. Justifier que la valeur $U = -1,1 \text{ V}$ 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}) : $M(\text{Cu}) = 63,5$ et $M(\text{Zn}) = 65,4$.

