

**Exercice n° 1**

On réalise une pile électrochimique constituée de deux demi-piles (A) et (B) reliées par un pont salin. La demi-pile (A) est composée d'une lame de cuivre plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Alors que la demi-pile (B) est composée d'une lame de zinc plongée dans une solution aqueuse de sulfate de zinc.

Les deux solutions ont le même volume  $V = 50 \text{ mL}$  et la même concentration molaire  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Cette pile électrochimique est caractérisée par une force électromotrice initiale de valeur  $E_i = -1,10 \text{ V}$ .

Le symbole de cette pile est :  $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{c}) \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{c}) \mid \text{Zn}$

1- Annoter le schéma de la pile de la figure 1

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

b- Préciser, en le justifiant, la polarité des bornes de la pile.

Après une certaine durée de fonctionnement de la pile, en circuit fermé, un dépôt métallique se forme au niveau de la lame de cuivre.

3- a- Ecrire l'équation de la transformation qui se produit effectivement au niveau de chacune des deux électrodes de la pile.

b- En déduire l'équation bilan de la réaction chimique spontanée qui se produit.

**Exercice 2**

On considère la pile électrochimique (P) schématisée par la figure 1.



Figure 1

Les solutions aqueuses de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc ont la même concentration molaire  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et le même volume  $V = 50 \text{ mL}$ .

1- Donner le nom et le symbole de la pile (P).

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

3- Lorsque la pile débite du courant électrique dans un circuit extérieur, la lame de zinc s'amincit progressivement et du cuivre métallique se dépose sur la lame de cuivre.

a- Ecrire l'équation de la transformation chimique qui a lieu au niveau de chacune des deux électrodes de la pile (P).

b- En déduire l'équation bilan de la réaction chimique spontanée qui a lieu, dans la pile (P), au cours de son fonctionnement, et préciser sa polarité.

## Exercice n° 1

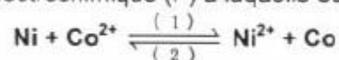
On réalise, à la température de  $25^{\circ}\text{C}$ , une pile électrochimique (P) symbolisée par :



- 1) a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).  
b- Compléter le schéma de la pile (P), objet de la figure 1
  
- 2) a- Calculer la valeur de la **fem** (force électromotrice) **standard**  $E^{\circ}$  de la pile (P) sachant que les potentiels standards d'électrodes des couples  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  et  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  sont respectivement  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,13 \text{ V}$  et  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0,14 \text{ V}$ .  
b- Donner l'expression de la **fem**  $E$  de la pile (P) en fonction de la **fem** standard  $E^{\circ}$  et des concentrations  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$ .  
c- En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction spontanée qui se produit dans la pile (P) en circuit fermé.
- 3) a- Calculer la valeur initiale de la **fem**  $E$  de la pile (P) dans le cas où les concentrations initiales en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  ont respectivement les valeurs  $\text{C}_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{C}_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
b- Ecrire dans ce cas, en le justifiant, les équations des transformations qui se produisent au niveau des électrodes de (P) lorsque le circuit est fermé.  
En déduire l'équation de la réaction bilan.
- 4) Après un certain temps de fonctionnement, la **fem**  $E$  de la pile s'annule. Déterminer :  
a- l'avancement volumique final  $y_f$  de la réaction bilan produite dans la pile,  
b- les valeurs des concentrations finales des solutions en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , notées respectivement  $\text{C}_1'$  et  $\text{C}_2'$ .  
On suppose que les volumes des solutions contenues dans les deux compartiments de la pile (P) sont égaux et restent inchangés au cours de la réaction. De plus, aucune des deux électrodes ne disparaît au cours de la réaction.

## Exercice 2

On réalise à  $25^{\circ}\text{C}$ , une pile électrochimique (P) à laquelle est associée l'équation :



1. Schématiser la pile (P) et donner son symbole.
2. L'ayant fermée sur un circuit extérieur, la pile (P) devient usée lorsque les concentrations en  $\text{Ni}^{2+}$  et en  $\text{Co}^{2+}$  deviennent respectivement égales à  $24,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et à  $0,113 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - a) Calculer la constante d'équilibre relative à la réaction (1) et en déduire la valeur de celle relative à la réaction (2).
  - b) Calculer la force électromotrice normale  $E^{\circ}$  de la pile (P) et comparer les pouvoirs réducteurs du nickel Ni et du cobalt Co.
  - c) En supposant que les concentrations initiales en  $\text{Ni}^{2+}$  et en  $\text{Co}^{2+}$  sont égales, déterminer parmi les réactions (1) et (2) celle qui a rendu la pile usée.
  
3. En réalité, la mesure de la tension à vide ( $V_{\text{Co}} - V_{\text{Ni}}$ ) aux bornes de la pile (P) donne la valeur  $U_0 = 0,01 \text{ V}$ . Les volumes des solutions dans les deux compartiments de la pile sont égaux.
  - a) Montrer que c'est la réaction (1) qui se produit spontanément et en déduire que les concentrations initiales  $[\text{Ni}^{2+}]_0$  et  $[\text{Co}^{2+}]_0$  sont telles que :  $[\text{Ni}^{2+}]_0 < [\text{Co}^{2+}]_0$ .
  - b) Dresser le tableau d'avancement relatif à la réaction (1) et en déduire que l'avancement volumique final  $y_f$  et la concentration finale  $[\text{Ni}^{2+}]_f$  sont tels que :  $[\text{Ni}^{2+}]_f \approx 2,06 \cdot y_f$ .
  - c) Sachant que  $[\text{Ni}^{2+}]_f = 24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , déterminer les concentrations initiales  $[\text{Ni}^{2+}]_0$  et  $[\text{Co}^{2+}]_0$ .

### Exercice 3

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  $\Pi$  relative à l'équation associée à la pile.  
b- Justifier que la valeur trouvée, pour la fonction des concentrations  $\Pi$ , est cohérente avec la polarité proposée.
- 3) a- Calculer la fem normale  $E^\circ$  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  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ .
- 5) En déduire, sans faire de calcul, la valeur approximative de la concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  lorsque la pile est usée (ne débite plus de courant électrique).  
On suppose qu'aucune électrode ne disparaît au cours du fonctionnement.

### Exercice 4

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

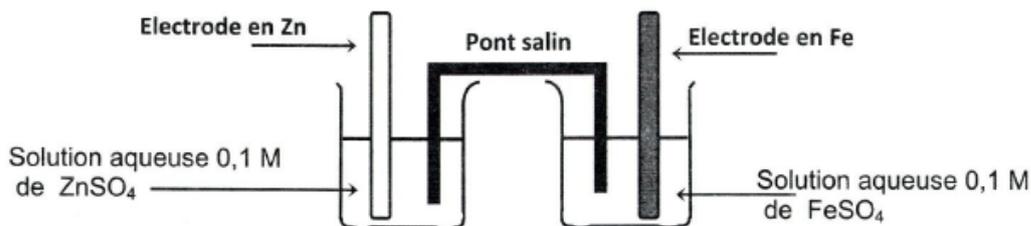


Figure 2

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**.

a<sub>1</sub> – Justifier que la valeur **0,32 V** représente la fem normale de cette pile.

b<sub>1</sub> – Déterminer la valeur de  $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ .

**Expérience 2 :** on varie l'une des concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  ou en  $\text{Zn}^{2+}$ , par ajout du sel correspondant soit  $\text{FeSO}_4$  ou  $\text{ZnSO}_4$ , après homogénéisation la fem de la pile devient **E = 0,35 V**.

a<sub>2</sub> – Préciser, en le justifiant, laquelle des concentrations [ $\text{Fe}^{2+}$ ] ou [ $\text{Zn}^{2+}$ ] a-t-on augmenté.

b<sub>2</sub> – Déterminer la nouvelle valeur de cette concentration.

3) On reprend la pile initiale où la fem est **E = 0,32 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<sub>2</sub> = 0,29 V**.

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

**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.

## EXERCICE 6

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

La concentration molaire initiale des ions de cobalt  $\text{Co}^{2+}$  est  $\text{C}_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , tandis que la valeur de la concentration molaire initiale  $\text{C}_2$  des ions de nickel  $\text{Ni}^{2+}$  est inconnue. Les solutions aqueuses contenues dans les compartiments de la pile sont de même volume.

On donne les potentiels d'électrode standards :

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

1. a) Représenter le schéma de la pile (P) et écrire l'équation chimique qui lui est associée.

b) Exprimer la fem (force électromotrice) **E** de la pile (P) en fonction de sa fem standard  $E^{\circ}$  et de  $\pi$  (fonction usuelle des concentrations :  $\pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$ ).

c) Dédire, 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).

2. a) Calculer la valeur de la fem standard  $E^{\circ}$  de la pile (P).

b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre usuelle **K**.

c) Déterminer la concentration initiale  $\text{C}_2$  des ions de nickel sachant que la fem initiale de la pile (P) vaut **-0,01 V**.

3. 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 V**.

a) Comparer la valeur de  $\pi$  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.

b) Préciser le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur lorsque la pile débite.

c) En déduire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile.

4. 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 :  $[Ni^{2+}] + [Co^{2+}] = a$ , où **a** est une constante qu'on déterminera.