

Chimie : Thème : Piles électrochimiques

Exercice n°1 :

1. a) Schématiser la pile formée par les couples redox $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ (placé à droite) et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ (placé à gauche).
b) Donner le symbole de cette pile et écrire l'équation chimique associée.
2. La f.é.m. normale de la pile étudiée est égale à 0,50 V.
a) Calculer la constante d'équilibre relative à l'équation associée à cette pile.
b) Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeu.

Exercice n°2 :

On donne $E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,85 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

On considère l'équation chimique :



1. a) Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeu.
b) Calculer la f.é.m. standard de la pile associée à cette équation chimique.
2. a) On réalise un mélange contenant Hg^{2+} , Pb^{2+} à la concentration de 1 mol.L^{-1} , du mercure liquide et du plomb en poudre, indiquer le sens d'évolution du système chimique ainsi constitué.
b) Même question avec $[\text{Hg}^{2+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°3 :

On mesure la f.é.m. des piles symbolisées par $\text{Co} | \text{Co}^{2+} || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$ pour différentes valeurs des concentrations des ions cobalt Co^{2+} et des ions cadmium Cd^{2+} . On obtient le tableau suivant :

Pile	$[\text{Co}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	$[\text{Cd}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	E (V)
1	10^{-1}	10^{-1}	-0,12
2	10^{-5}	1	0,03
3	10^{-2}	10^{-1}	-0,09

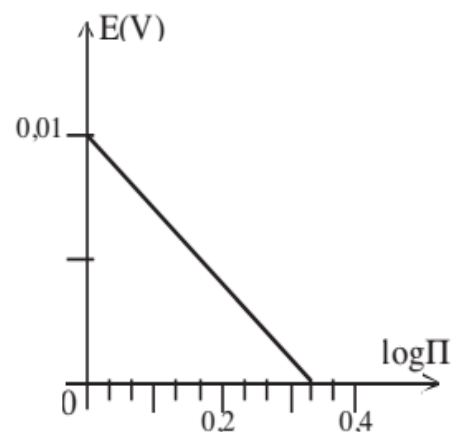
1. Ecrire l'équation chimique associée à ces piles.
2. a) Donner, à 25°C, l'expression de la f.é.m. de l'une de ces piles.
b) Calculer sa f.é.m. standard.
c) Déduire la valeur de la constante d'équilibre de l'équation chimique associée et comparer la force des oxydants relatifs à chacun des couples redox mis en jeu.
3. a) Quelle réaction se produit dans chaque pile ?
b) L'oxydant le plus fort réagit-il toujours avec le réducteur le plus fort?

Exercice n°4 :

- On réalise une pile A en associant la demi-pile normale à hydrogène avec la demi-pile constituée par le couple Fe^{2+}/Fe dans les conditions standards. L'électrode normale à hydrogène est placée à droite et la mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E_A = 0,44 \text{ V}$.
 - Faire le schéma de la pile A avec toutes les indications nécessaires.
 - Préciser le sens du courant dans le circuit extérieur à la pile et écrire l'équation bilan de la réaction spontanée lorsque la pile débite du courant.
 - Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe .
- On réalise une pile B en associant les deux demi-piles formées par les deux couples Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb avec $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de plomb joue le rôle du pôle positif de la pile et la mesure de la f.é.m. donne : $E_B = -0,28 \text{ V}$.
 - Donner le symbole de la pile B et écrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite du courant.
 - Déterminer le potentiel standard du couple Pb^{2+}/Pb et comparer les pouvoirs oxydant et réducteur des deux couples.

Exercice n°5 :

- On réalise, dans les conditions standards, une pile électrochimique (P), formée à droite par le couple Pb^{n+}/Pb et à gauche par le couple Sn^{n+}/Sn , de potentiel standard d'électrode : $E^\circ_{\text{Sn}^{n+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$.
 - Définir le potentiel standard d'électrode $E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ du couple M^{n+}/M .
 - Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).
- On mesure la f.é.m. E de la pile (P) pour différentes valeurs de la fonction des concentrations Π jusqu'à atteindre l'équilibre dynamique. On donne ci-contre la courbe représentative de E en fonction de $\log \Pi$.
En exploitant la courbe :
 - déterminer la valeur de $E^\circ_{\text{Pb}^{n+}/\text{Pb}}$.
 - comparer le pouvoir oxydant de Pb^{n+} et de Sn^{n+} .
 - déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile (P).
- Rappeler l'expression de la f.é.m. E de la pile, à 25°C , en fonction de E° , n et Π .
Déduire de la courbe la valeur de n.
- Calculer la concentration des ions Pb^{n+} et Sn^{n+} à l'équilibre chimique, sachant que les deux solutions contenant ces ions ont le même volume et qu'à l'état initial les concentrations de Pb^{n+} et Sn^{n+} sont égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



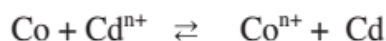
Exercice n°6:

1. Sachant qu'une lame de zinc est attaquée par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl alors qu'une lame de cuivre ne l'est pas, classer les couples Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ par ordre de pouvoir oxydant croissant.
2. a) Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple redox et donner le schéma de la pile qui traduit cette définition.
b) Classer les potentiels standards des couples précédents à ordre croissant.
3. On réalise, dans les conditions standards, une pile électrochimique (P), formée par les couples : Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn . La mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E = -1,10 \text{ V}$.
a) Montrer que la demi-pile formée par le couple Zn^{2+}/Zn est placée à droite.
b) Ecrire, en justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite un courant.
c) Sachant que le potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu est : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ à 25°C , déduire celui du couple Zn^{2+}/Zn .
4. Calculer, à 25°C , la f.é.m. de la pile symbolisée par :



Exercice n°7:

L'équation chimique associée à une pile électrochimique (P) est :



Pour cette pile on a : $[\text{Cd}^{n+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Co}^{n+}] = x \text{ mol.L}^{-1}$.

1. a) Donner le symbole de la pile (P).
b) Montrer que la f.é.m. E de la pile (P) a pour expression :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log x \text{ à } 25^\circ\text{C}, \text{ où } E^\circ \text{ est la f.é.m. standard de la pile.}$$

2. Pour différentes valeurs de x, on mesure E. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

x	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
E(V)	-0,09	-0,06	-0,03	0,00	0,03	0,06

- a) Pour quelles valeurs de x, Co^{n+} oxyde spontanément Cd? Justifier.
- b) Tracer la courbe représentative de E en fonction de $\log x$.
On prendra pour échelle: - 2 cm pour 1 unité en abscisses;
- 1 cm pour 10 mV en ordonnées.
- c) Déduire de la courbe la valeur de E° et de n.

Exercice n°8:

- On mesure la f.é.m. des piles suivantes dont les molarités des différentes solutions sont égales à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$:
Pile 1 : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$, $E_1 = -0,30 \text{ V}$;
Pile 2 : $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$, $E_2 = 0,31 \text{ V}$.
 - Que représentent les valeurs des f.é.m. mesurées ?
 - Déterminer la f.é.m. E_3 de la pile 3 : $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+}(0,2 \text{ M}) \parallel \text{Sn}^{2+}(0,04 \text{ M}) \mid \text{Sn}$.
 - Déterminer la valeur de $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ et $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$.
 - Que se passe-t-il lorsqu'on plonge :
 - une lame de Fer dans une solution de nitrate de plomb ?
 - une lame de Plomb dans une solution de chlorure d'étain ?
- On considère la pile suivante : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}(0,1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+}(x \text{ M}) \mid \text{Pb}$.
 - Exprimer la f.é.m. de cette pile en fonction de x .
 - Pour quelle valeur de x la pile est en équilibre dynamique.
 - Pour quelles valeurs de x le plomb Pb réduit-il spontanément les ions Sn^{2+} ?
 - A l'équilibre dynamique, on dilue le compartiment contenant les ions Sn^{2+} .
Que se passe-t-il ? Justifier la réponse et préciser le signe de E .

On donne : $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

Exercice n°9:

On associe l'électrode normale à hydrogène avec la demi-pile standard formée par le couple Al^{3+}/Al .

La f.é.m. standard de cette pile vaut $1,66 \text{ V}$ et l'électrode platinée est le pôle positif.

- Donner le symbole de cette pile et la schématiser.
 - Donner le bilan des transformations qui ont eu lieu dans la pile.
 - Déterminer le potentiel standard redox du couple Al^{3+}/Al .
- On remplace l'électrode à hydrogène par la demi-pile constituée par le couple Au^{3+}/Au avec $[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Sachant que $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,40 \text{ V}$, indiquer le pôle positif de cette nouvelle pile.
 - Cette pile consomme-t-elle de l'or ou de l'aluminium.
 - Sachant que la masse d'aluminium a varié de 1 g , déterminer la variation de la masse d'or.
- On considère la pile suivante : $\text{Au} \mid \text{Au}^{3+}(10^{-2} \text{ M}) \parallel \text{Al}^{3+}(1 \text{ M}) \mid \text{Al}$.
 - Ecrire l'équation chimique associée à cette pile et déterminer sa constante d'équilibre.
Conclure.
 - Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite.
 - Déterminer les concentrations en Au^{3+} et Al^{3+} à l'équilibre dynamique.
Les deux solutions de ces ions ont le même volume.

On donne : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Au}) = 197,0 \text{ g.mol}^{-1}$.