

Chimie : Thème : Piles électrochimiques

EXERCICE 1 (Bac blanc 2000/2001 ancien régime)

On réalise les trois piles suivantes :

Pile I : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Pb}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Pb}$.

Pile II : $\text{Pt} (\text{H}_2 ; p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}) \mid \text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Cu}$.

Pile III : $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Sn}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Sn}$.

Toutes les piles sont à 25° C . Les f.é.m. des trois piles I , II et III sont respectivement :

$E_{\text{I}} = +0,04 \text{ V}$; $E_{\text{II}} = +0,35 \text{ V}$ et $E_{\text{III}} = -0,49 \text{ V}$.

1°) Calculer les potentiels standard d'électrode de chaque couple rédox intervenant dans les différentes piles .

Comparer les pouvoirs réducteurs de ces couples rédox .

2°) On relie les électrodes de la pile I par un fil conducteur .

a) Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit .

b) Calculer la constante d'équilibre relative à la réaction spontanée .

c) Calculer les concentrations de Pb^{2+} et de Sn^{2+} quand la pile cesse de débiter du courant .

Les solutions de gauche et de droite ont le même volume .

d) Quand la pile cesse de débiter du courant , on ajoute à la solution de Pb^{2+} une solution de soude . La f.é.m. n'est plus nulle . Expliquer le résultat obtenu et donner le signe de la nouvelle f.é.m. et en déduire le sens du courant qui circule dans le circuit extérieur .

EXERCICE 2 (Contrôle 93 ancien régime)

On dispose de 3 demi-piles constituées respectivement des couples rédox $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$, $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$. Les solutions utilisées ont une concentration initiale $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1°) A l'aide d'un pont électrolytique , on relie la demi-pile formée par $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ à celle formée par $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

La mesure de la force électromotrice normale de la pile réalisée P_1 donne $E = 0,19 \text{ V}$ et on constate que le courant circule dans un circuit extérieur de l'électrode de nickel vers l'électrode de fer .

a) Calculer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ sachant que celui de $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ est $E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$.

b) Ecrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite dans un circuit extérieur .

2°) Dans une deuxième expérience , on relie la demi-pile formée par $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ à celle formée par $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$.

Le potentiel standard de $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ est $E^\circ(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$.

a) Préciser les pôles de la pile P_2 ainsi constituée et calculer sa f.é.m. normale E' .

b) Ecrire l'équation de la réaction spontanée lorsque cette pile débite dans un circuit extérieur .

3°) Quel est l'effet d'une légère augmentation de la concentration en ions Ni^{2+} sur la f.é.m. de chacune des deux piles P_1 et P_2 ? Justifier la réponse .

EXERCICE 3 (Contrôle 95 ancien régime)

Toutes les expériences décrites sont faites à 25°C .

A l'aide d'une lame de nickel qui plonge dans une solution de sulfate de nickel de concentration C_1 et d'une lame d'étain qui plonge dans une solution de chlorure d'étain II de concentration C_2 , on réalise une pile symbolisée $(\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Sn}^{2+} \mid \text{Sn})$, ayant pour pôle positif l'électrode d'étain.

- 1°)
 - a) Faire un schéma de la pile et indiquer le sens du courant électrique débité dans un circuit extérieur.
 - b) Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile.
 - c) Exprimer la f.é.m. initiale E de la pile en fonction de sa f.é.m. standard E° et des concentrations C_1 et C_2 .
- 2°) On constate que l'intensité du courant débité par la pile décroît au cours du temps jusqu'à s'annuler lorsque $[\text{Ni}^{2+}]$ devient égale à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{2+}]$ égale à $0,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - a) Expliquer le phénomène observé.
 - b) Calculer la f.é.m. standard E° de la pile.
Comparer les pouvoirs réducteurs des couples rédox $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ et $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$.
- 3°) Calculer les concentrations C_1 et C_2 sachant que la f.é.m. initiale E de la pile est $0,11\text{V}$.
Les deux solutions ont le même volume.

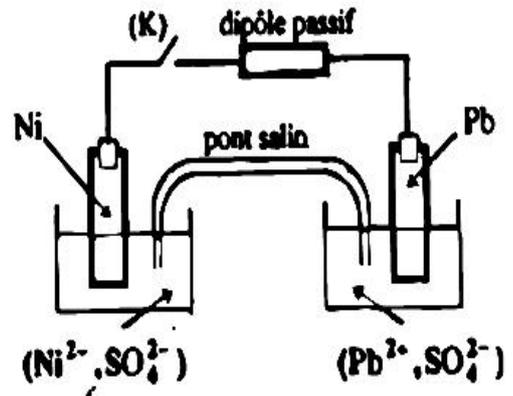
EXERCICE 4 (Bac 96 ancien régime)

On considère que la température est constante et égale à 25°C .

- 1°) On réalise la pile P_1 formée par l'électrode normale à hydrogène, placée à gauche et le couple $\text{Ni}^{2+} (1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) / \text{Ni}$, placé à droite. La mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E^{\circ}_1 = -0,25\text{V}$; son pôle positif étant à gauche.
 - a) Faire un schéma, avec toutes les précisions nécessaires, de la pile P_1 .
 - b) Préciser le sens du courant dans le circuit extérieur et écrire l'équation bilan de la réaction spontanée qui se déroule dans la pile P_1 quand celle-ci débite un courant.
 - c) Déterminer le potentiel standard rédox du couple $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$.
- 2°) On réalise la pile P_2 en associant les deux couples rédox suivants :
 $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ (placé à gauche) et $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$ (placé à droite). On donne $E^{\circ}(\text{Co}^{2+} / \text{Co}) = -0,28\text{V}$.
 - a) Donner le symbole de la pile P_2 et écrire l'équation chimique associée à cette pile.
 - b) Déterminer la f.é.m. standard de la pile P_2 et la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile.
 - c) Calculer la f.é.m. de cette pile quand $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ecrire alors l'équation de la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite un courant.
 - d) Calculer les concentrations molaires $[\text{Co}^{2+}]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$ quand la pile ne débite plus de courant électrique dans le circuit extérieur. On suppose que les solutions, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume.

EXERCICE 5 (Bac 97 ancien régime)

On considère la pile schématisée sur la figure ci-dessous et mettant en jeu les couples Pb^{2+}/Pb et Ni^{2+}/Ni de potentiels standard rédox respectifs $E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 V$ et $E^{\circ}(Ni^{2+}/Ni) = -0,25V$. Le dipôle passif est un résistor. Le pont salin consiste en un siphon rempli de chlorure de potassium en solution concentrée.



1°) L'interrupteur (K) est ouvert :

Déterminer la force électromotrice E de la pile sachant que $[Pb^{2+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[Ni^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En déduire le pôle positif et le pôle négatif de cette pile.

2°) L'interrupteur (K) est fermé :

- Quel est le rôle du pont salin ?
- Établir l'équation de la réaction chimique spontanée qui se produit lorsque la pile débite du courant électrique.

c) Calculer le rapport des concentrations $\frac{[Ni^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$ lorsque la pile ne débite plus.

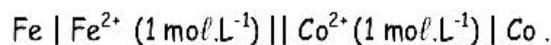
EXERCICE 6 (Contrôle 98 ancien régime)

1°) On forme une pile (P) à l'aide de deux demi piles (A) et (B).

(A) : constituée d'une plaque de Cobalt qui plonge dans une solution aqueuse d'un sel de Co (II) de concentration molaire $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

(B) : constituée d'une plaque de Fer qui plonge dans une solution aqueuse d'un sel de Fe (II) de concentration molaire $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

a) Représenter le schéma annoté de la pile (P) symbolisée par :



b) Écrire l'équation de la réaction chimique associée à cette pile.

c) Calculer la force électromotrice standard de cette pile sachant que la constante d'équilibre relative à cette réaction chimique est $K = 2,155 \cdot 10^5$.

2°) On relie les deux plaques métalliques à un résistor.

- Déterminer la polarité de chacune des deux électrodes.
- Montrer que l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément est :



c) On laisse la pile débiter suffisamment longtemps dans le résistor pour qu'elle s'épuise totalement. Déterminer les concentrations finales de Co^{2+} et Fe^{2+} respectivement dans (A) et (B).

On supposera que les volumes des solutions dans les compartiments (A) et (B) restent constants et égaux.

EXERCICE 7 (Contrôle 2000 ancien régime)

La température est maintenue constante et égale à 25°C .

On réalise la pile symbolisée par : $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Cd}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Cd}$.

La force électromotrice (f.é.m.) de cette pile est $0,04 \text{ V}$.

1°) a) Faire le schéma de la pile et préciser sa polarité.

Indiquer sur le schéma le sens du courant et celui du mouvement des électrons quand la pile débite.

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

c) Sachant que le potentiel standard rédox du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ est $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

Déterminer le potentiel normal rédox du couple $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$.

2°) On modifie, dans la pile précédente, la concentration initiale des ions Cd^{2+} qui devient égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et on garde celle des ions Fe^{2+} égale à 1 mol.L^{-1} .

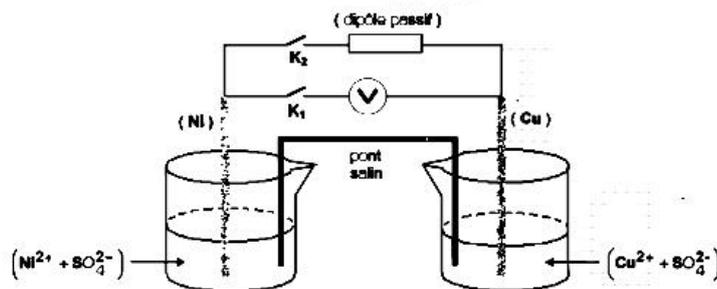
a) Calculer la nouvelle valeur de la f.é.m. de la pile ainsi obtenue.

b) Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand cette pile débite.

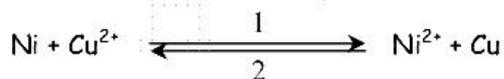
c) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre relative à cette réaction.

EXERCICE 8 (Bac 2001 ancien régime)

Considérons la pile correspondant au schéma ci-dessous :



L'équation de la réaction chimique associée est :



La relation de Nernst s'appliquant à cette pile fonctionnant à 25°C est :

$$E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) - 0,03 \cdot \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

où E est la force électromotrice de la pile.

1°) (K_1) est fermé et (K_2) est ouvert.

a) L'indication du voltmètre est telle que $E = V_{(\text{Cu})} - V_{(\text{Ni})} = 0,57 \text{ V}$.

Préciser, en le justifiant, le pôle positif de cette pile.

b) Calculer la concentration initiale des ions Cu^{2+} sachant que :

$E^{\circ}(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$ et $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, et que la concentration initiale de Ni^{2+} est égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2°) On ferme (K_2) .

a) Dans quel sens la réaction évolue-t-elle spontanément ? Justifier la réponse.

b) Quel est le rôle du pont salin ?

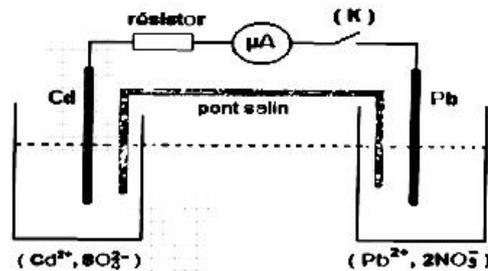
c) Quelle est la valeur du rapport $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ lorsque la pile ne débite plus ?

EXERCICE 9 (Contrôle 2002 ancien régime)

On donne le potentiel standard rédox à 25° C de chacun des deux couples suivants :

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0,40 \text{ V} .$$

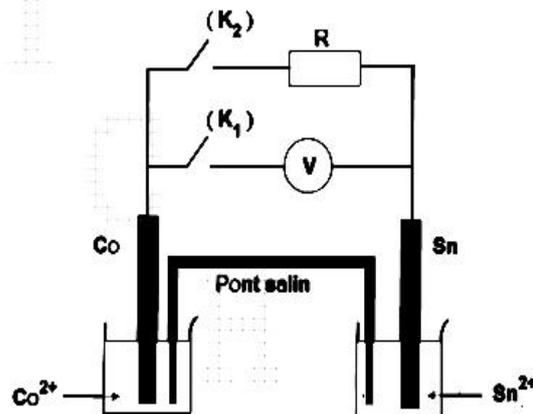
1°) On réalise une pile avec les deux couples rédox précédents tels que $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ conformément au schéma de la figure ci-dessous :



- Donner le symbole de la pile ainsi réalisée .
 - Calculer sa force électromotrice E avant de fermer l'interrupteur (K) .
 - Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui a lieu lorsqu'on ferme l'interrupteur (K) .
- 2°) On réalise de nouveau la même pile que précédemment dans laquelle $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ mais on choisit $[\text{Cd}^{2+}] = C$ telle que la mesure de sa force électromotrice , avant de fermer l'interrupteur (K) , donne $E = 0,29 \text{ V}$.
- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsqu'on ferme l'interrupteur (K) .
 - Calculer la valeur de C .
 - Calculer la constante d'équilibre chimique relative à la réaction associée .

EXERCICE 10 (Contrôle 2003 ancien régime)

On considère la pile dont le schéma est représenté sur la figure ci-dessous :



Dans les deux compartiments , les solutions ont le même volume , les concentrations initiales en ions Sn^{2+} et Co^{2+} sont égales à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, et la température est maintenue à 25° C .

La réaction de Nernst s'appliquant à cette pile est :

$$E = E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) - E(\text{Co}^{2+} / \text{Co}) = E^\circ(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) - E^\circ(\text{Co}^{2+} / \text{Co}) - 0,03 . \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

- Donner le symbole de la pile .
 - Ecrire l'équation de la réaction chimique qui lui est associée .

2°) (K_2) est maintenu ouvert .

On ferme (K_1) et à l'aide du voltmètre , on mesure la f.é.m. initiale E_j de la pile :

$$E_j = V(\text{Sn}) - V(\text{Co}) = 0,14\text{V} .$$

Où $V(\text{Sn})$ est le potentiel de l'électrode (Sn) et $V(\text{Co})$ est le potentiel de l'électrode (Co) .

Déduire les polarités de la pile .

3°) On ferme (K_2) .

a) Ecrire l'équation de la demi-réaction qui se produit au niveau de chaque électrode et en déduire l'équation bilan de la réaction qui a lieu spontanément .

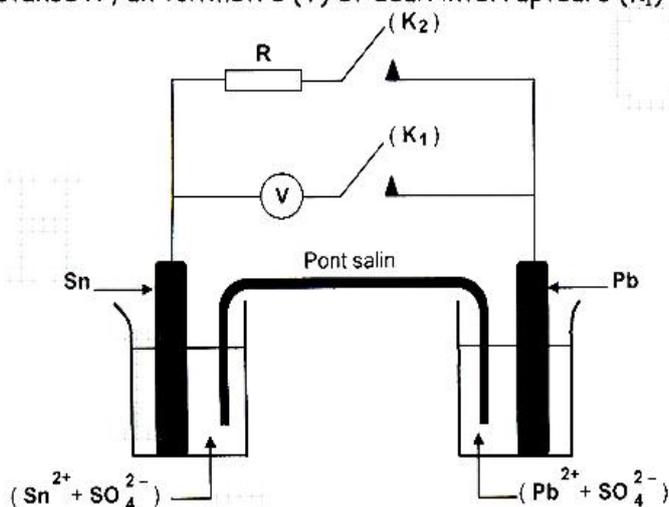
b) Calculer la constante d'équilibre relative à la réaction qui a eu lieu spontanément .

4°) Après une certaine durée de fonctionnement , la f.é.m. de la pile devient égale à 0,08 V .

Déterminer les nouvelles valeurs des concentrations molaires $[\text{Co}^{2+}]$ et $[\text{Sn}^{2+}]$.

EXERCICE 11 (Contrôle 2004 ancien régime)

On considère la pile représentée par la figure ci-dessous . Elle alimente un circuit extérieur comportant : un résistor de résistance R , un voltmètre (V) et deux interrupteurs (K_1) et (K_2) .



Dans les deux compartiments la température est maintenue constante et égale à 25°C durant toute l'expérience et les deux solutions sont de même volume et de concentrations égales à :

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

L'équation de la réaction chimique associée est : $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$

La relation de Nernst s'appliquant à cette pile est :

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

où E est la force électromotrice de cette pile , $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$ est le potentiel standard rédox du couple (Pb^{2+}/Pb) et $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ celui du couple (Sn^{2+}/Sn) .

1°) (K_1) fermé et (K_2) ouvert .

L'indication du voltmètre est telle que $E = (V_{\text{Pb}} - V_{\text{Sn}}) = 0,01\text{V}$.

a) Préciser , en le justifiant , le pôle positif de la pile .

b) Déduire la valeur de $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$.

2°) On ferme l'interrupteur (K₂) .

- Indiquer le sens du courant électrique débité par la pile .
- Ecrire les deux demi-équations associées aux réactions se produisant au niveau de chaque électrode .
En déduire l'équation de la réaction spontanée qui a lieu .

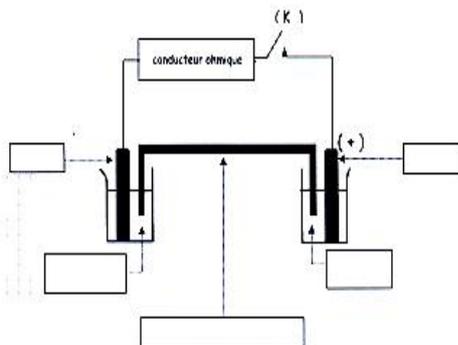
c) Déterminer la valeur du rapport $\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$ lorsque la pile ne débite plus .

EXERCICE 12 (Contrôle 2005 ancien régime)

On réalise , à 25°C , une pile constituée de deux demi-piles Pb²⁺/ Pb et Sn²⁺/ Sn reliées par un pont salin . Les concentrations initiales des ions Pb²⁺ et Sn²⁺ sont égales à 0,1 mol.L⁻¹ et les deux solutions ont le même volume . L'électrode en Pb constitue le pôle positif de cette pile .

1°) Compléter le schéma de la figure ci-dessous , à remplir par le candidat et à remettre avec la copie , en remplissant chaque case vide par l'un des termes suivants :

Pb²⁺ , Pb , Sn²⁺ , Sn et pont salin .



2°) On ferme l'interrupteur (K) . Au bout de quelques minutes l'électrode en Sn s'amincit .

- Noter sur le schéma de la figure ci-dessus , en le justifiant , le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur .
- En déduire la demi équation de la réaction qui se produit à chaque électrode .
Ecrire l'équation bilan de la réaction spontanée qui se produit dans la pile .

3°) La f.é.m. de la pile à une date t est $E = V_{\text{droite}} - V_{\text{gauche}} = E^{\circ} - 0,03 \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$.

Montrer que , lorsque la pile débite , sa f.é.m. diminue au cours du temps .

4°) A l'équilibre, le rapport des concentrations $\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$ est égal à 2,15 .

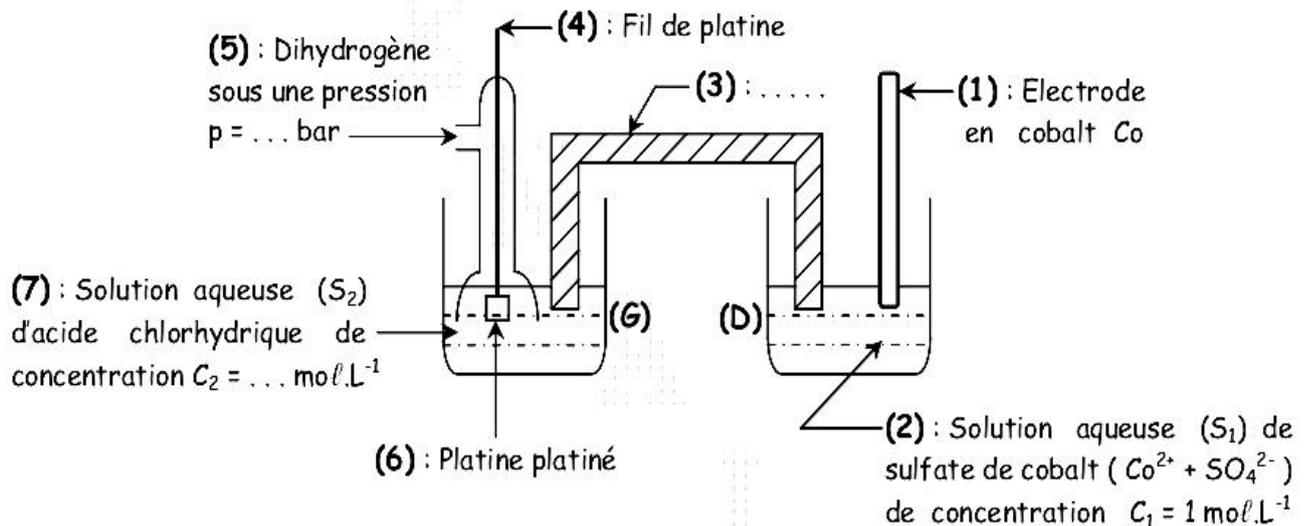
- Déterminer la f.é.m. standard E° de la pile .
En déduire le potentiel standard du couple Sn²⁺/ Sn sachant que E°(Pb²⁺/ Pb) = - 0,13 V .
- Calculer les concentrations des ions métalliques Pb²⁺ et Sn²⁺ à l'équilibre .

EXERCICE 13 (Bac 2006 ancien régime)

Toutes les solutions aqueuses sont prises à 25°C .

1°) On réalise la pile (P₁) constituée par une électrode normale à hydrogène , placée à gauche et la demi-pile en cobalt Co²⁺/Co placée à droite .

a) Compléter les indications (3) , (5) et (7) de la figure ci-dessous « à compléter et à remettre avec la copie » .



b) La mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E_1 = V_D - V_G = -0,28 \text{ V}$. Déterminer la valeur du potentiel normal rédox du couple Co²⁺/Co .

2°) Soit la pile (P₂) symbolisée par Ni|Ni²⁺ (C₁) || Co²⁺|Co où C₁ est la concentration en ions Ni²⁺ , C₂ est la concentration en ions Co²⁺ et Ni étant le métal nickel .

La f.é.m. standard de cette pile est $E^\circ_2 = -0,02 \text{ V}$.

a) Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à la pile (P₂) .

b) Dans le cas où C₁ = 0,1 mol.L⁻¹ et C₂ = 0,01 mol.L⁻¹ , calculer le f.é.m. initiale E₂ de cette pile et écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant .

EXERCICE 14 (Bac 2007 ancien régime)

On réalise à la température de 25°C la pile électrochimique symbolisée par :



1°) a) Schématiser la pile ainsi réalisée .

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

2°) Pour des concentrations molaires C₁ = 0,10 mol.L⁻¹ et C₂ = 0,01 mol.L⁻¹ , la mesure de la force électromotrice de la pile en circuit ouvert donne E = -0,15 V .

a) Préciser , en le justifiant , le pôle positif de cette pile .

b) Ecrire , lorsque la pile débite un courant dans le circuit extérieur , l'équation de la demi réaction qui se produit au niveau de chaque électrode et en déduire l'équation de la réaction qui a lieu spontanément .

c) Calculer la f.é.m. standard de cette pile .

3°) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction chimique associée à la pile .

- 4°) Après une durée de fonctionnement , la f.é.m. de la pile atteint la valeur E° .
Déterminer à cet instant les concentrations molaires en ions Sn^{2+} et Ni^{2+} .

EXERCICE 15 (Bac 2008 ancien régime)

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

- Une solution (S) de chlorure d'étain SnCl_2 de concentration C_1 .
- Une solution (S') de sulfate de cuivre II CuSO_4 de concentration C_2 .
- Des béchers , un pont électrolytique (pont salin) , de l'eau distillée ;
- Un ampèremètre , un voltmètre , un résistor et des fils de connexion .

On réalise la pile (P) de symbole $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (C_1) || \text{Cu}^{2+} (C_2) | \text{Cu}$ et on mesure à l'aide du voltmètre , la différence de potentiel entre ses bornes : on lit 0,48 V .

- 1°) Représenter le schéma de la pile (P) et indiquer , en le justifiant , si l'électrode d'étain Sn est une borne positive ou une borne négative .
- 2°) Préciser le sens du courant électrique lorsque la pile débite dans le circuit extérieur .
- 3°) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément .
- 4°) Le rôle du pont électrolytique est-il :
 - De fermer le circuit ?
 - De faire apparaître un dépôt d'étain ?
 - De rétablir l'électroneutralité des solutions dans chacun des compartiments ?(choisir la ou les bonnes réponses)
- 5°) Les concentrations initiales C_1 et C_2 sont égales .
 - a) Déterminer la valeur de force électromotrice standard E° de cette pile .
 - b) Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à la pile ainsi constituée .
 - c) L'équilibre est atteint , quel serait l'effet d'un ajout d'eau au compartiment de droite de la pile .
On suppose qu'aucune des électrodes métalliques ne disparaisse complètement .

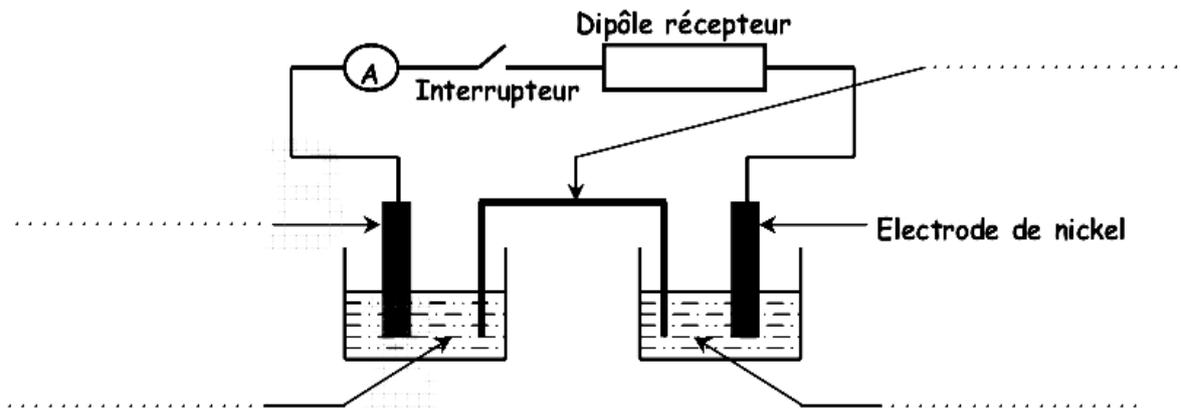
EXERCICE 16 (Bac 2008 nouveau régime)

A la température de 25°C , on réalise une pile électrochimique mettant en jeu les deux couples rédox Ni^{2+}/Ni et Zn^{2+}/Zn .

L'équation chimique associée à la pile est la suivante : $\text{Zn}(\text{sd}) + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}(\text{sd})$

Les solutions contenues dans les deux compartiments ont la même concentration molaire et le même volume .
On suppose que , pendant la durée de fonctionnement de la pile , il n'ya ni changement de volume ni risque d'épuisement des électrodes .

- 1°) a) Compléter le schéma de la pile de la figure ci-dessous « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie » avec chacune des expressions suivantes : électrode de zinc ; pont salin ; solution aqueuse de sulfate de zinc ; solution aqueuse de sulfate de nickel .
b) Expliquer le rôle du pont salin .



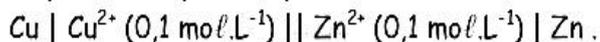
- 2°) L'interrupteur étant ouvert, on relie les deux électrodes à un voltmètre de très grande résistance. Celui-ci indique une tension $U = V_{bNi} - V_{bZn} = 0,5 \text{ V}$. Préciser, en justifiant la réponse, la borne positive de la pile.
- 3°) Sachant que le potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni est $E^\circ = -0,26 \text{ V}$, déterminer celui du couple Zn^{2+}/Zn .
- 4°) L'interrupteur étant fermé :
- Indiquer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.
 - Ecrire les équations des transformations qui se produisent au niveau des électrodes et en déduire l'équation de la réaction qui a lieu.

EXERCICE 17 (Bac 2008 section info nouveau régime)

Une pile électrochimique est constituée de deux demi-piles (A) et (B) communicant à l'aide d'un pont salin.

- La demi-pile (A) est constituée d'une lame de cuivre Cu, bien décapée, plongée dans une solution de sulfate de cuivre II de volume $V = 100 \text{ mL}$.
- La demi-pile (B) est constituée d'une lame de zinc Zn, également bien décapée, plongée dans une solution de sulfate de zinc II de même volume.

Cette pile est représentée par le symbole suivant :



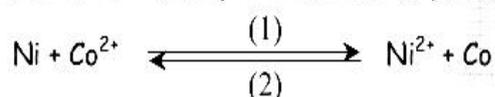
- Représenter, avec toutes les indications utiles, cette pile par un schéma ;
- Lorsque la pile ne débite aucun courant, un voltmètre est branché à ses bornes indique une différence de potentiel (d.d.p.) : $V_{bZn} - V_{bCu} = -1,10 \text{ V}$.
 - Que représente cette d.d.p. ?
 - Préciser, en le justifiant, la polarité des bornes de cette pile.
- La pile débite maintenant un courant électrique dans un circuit extérieur.
 - Ecrire les équations des transformations chimiques qui se produisent au niveau des électrodes de la pile au cours de son fonctionnement.
 - Donner l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile.
- Après une durée de fonctionnement, la masse du métal déposé sur l'une des deux lames est $m = 571,5 \text{ mg}$.
On suppose que durant le fonctionnement de la pile, aucune des lames ne disparaît et que les volumes des solutions restent constants :
 - Préciser, en le justifiant, le métal déposé (cuivre ou zinc).

b) Calculer la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution de sulfate de cuivre II après cette durée de fonctionnement.

On donne la masse molaire atomique du cuivre $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

EXERCICE 18 (Bac 2009 nouveau régime)

On réalise à 25°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 Ni^{2+} et en Co^{2+} deviennent respectivement égales $24,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ 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° de la pile (P) et comparer les pouvoirs réducteurs du nickel Ni et du cobalt Co.

c) Sachant que les concentrations initiales en Ni^{2+} et en 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 ce système 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 19 (Bac 2010 nouveau régime)

On réalise, à la température de 25°C , la pile électrochimique (P) symbolisée par :



On donne le potentiel standard du couple Co^{2+}/Co est $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V}$.

La mesure de la valeur de la f.é.m. initiale (force électromotrice) de cette pile donne $E = 0,05 \text{ V}$.

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

b) Déterminer la valeur de la force électromotrice standard E° de la pile (P) et en déduire celle du potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni .

c) Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit en circuit fermé.

2°) Après une certaine durée de fonctionnement, la pile cesse de débiter du courant dans le circuit extérieur.

On suppose que les volumes des solutions contenues dans les deux compartiments de la pile sont égaux et restent inchangés au cours de la réaction. De plus, aucune des deux électrodes ne disparaît.

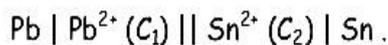
- a) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation de la réaction possible spontanément.
- b) Dresser le tableau d'avancement volumique γ du système chimique en précisant les valeurs des concentrations molaires en ions Ni^{2+} et Co^{2+} à l'équilibre.

3°) A partir de l'état d'équilibre, on double, par ajout de l'eau distillée, le volume de la solution contenant les ions Ni^{2+} .

- a) Calculer la nouvelle valeur de la f.é.m. de la pile (P), juste après la dilution.
- b) En déduire l'effet de cette dilution sur le déplacement de l'équilibre chimique dans (P).

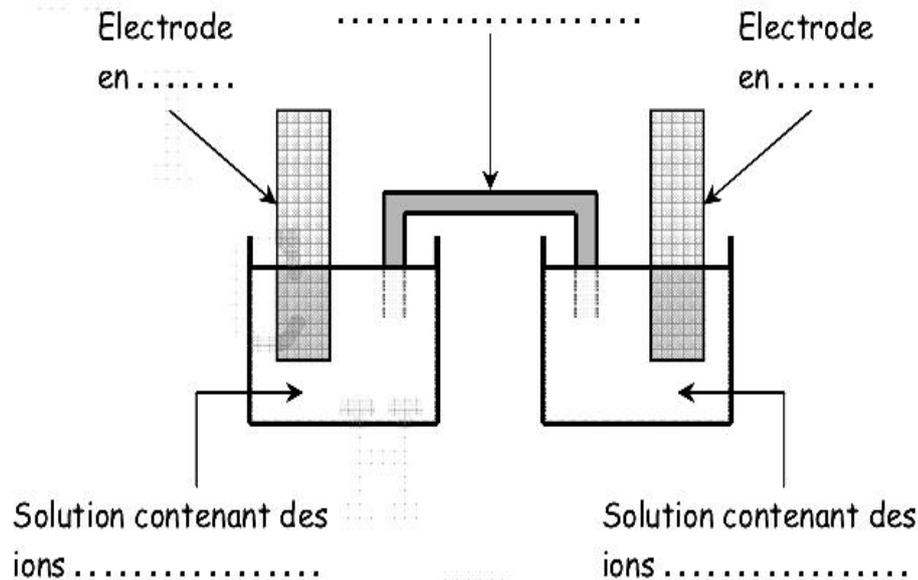
EXERCICE 20 (Contrôle 2010 nouveau régime)

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



1°) a) Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à la pile (P).

b) Compléter le schéma de la pile (P), objet de la figure ci-dessous « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie ».



2°) a) Calculer la valeur de la f.é.m. (force électromotrice) standard E° de la pile (P) sachant que les potentiels standards d'électrodes des couples Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn sont respectivement $E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 V$ et $E^{\circ}(Sn^{2+}/Sn) = -0,14 V$.

b) Donner l'expression de la f.é.m. E de la pile (P) en fonction de la f.é.m. standard E° et des concentrations C_1 et 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 f.é.m. E de la pile (P) dans le cas où les concentrations initiales en ions Pb^{2+} et Sn^{2+} ont respectivement les valeurs $C_1 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 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 f.é.m. E de la pile s'annule. Déterminer :
- a)** L'avancement volumique final γ_f de la réaction bilan dans la pile.
- b)** Les valeurs des concentrations finales des solutions en ions Pb^{2+} et Sn^{2+} , notées respectivement C_1' et 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.