

**Série n°2 de chimie**  
**Thème : piles électrochimiques**

**Exercice n°1 :**

On donne : les potentiels normaux  $E^0$  ( $Fe^{2+}/Fe$ ) = - 0,44 V et  $E^0$  ( $Cu^{2+}/Cu$ ) = + 0,34 V.

1- Schématiser la pile symbolisée par :  $Fe|Fe^{2+}(C_1) || Cu^{2+}(C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}) | Cu$

(Les deux compartiments sont de même volume).

2- Quel est le rôle du pont salin ?

3- La force électromotrice initiale de la pile est  $E = 0,85 \text{ V}$

a- Préciser les polarités de la pile.

b- Déterminer la valeur de la concentration molaire  $C_1$ .

c- Ecrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite.

d- Calculer la constante d'équilibre relative à l'équation associée et en déduire une comparaison des pouvoirs réducteurs des deux couples de la pile.

4- Lorsque la pile s'arrête de débiter, on ajoute, sans changer le volume une masse  $m$  de soude  $NaOH$  dans la demi-pile de droite. Quel est l'effet de cet ajout ? Expliquer.

**Exercice n°2 :**

On réalise à  $25^\circ C$ , 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  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  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 -1- en remplissant chaque case par l'un des termes suivants:  $Pb^{2+}$ ,  $Pb$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn$  et pont salin.

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

a- Noter sur le schéma de la figure -1-, en justifiant, le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

b- En déduire l'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:  $E = V_{droite} - V_{gauche} = E^0 - 0,03 \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$

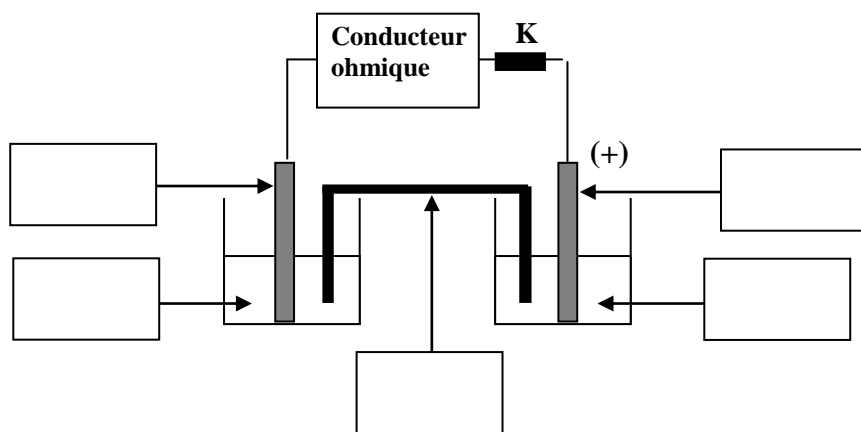
Montrer que, lorsque la pile débite, sa f.é.m diminue au cours du temps.

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

a- Déterminer la f.é.m normale  $E^0$  de la pile.

En déduire le potentiel normal du couple  $Sn^{2+}/Sn$  sachant que  $E^0 (Pb^{2+}/Pb) = - 0,13 \text{ V}$ .

b- Calculer les concentrations des ions métalliques  $Sn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  à l'équilibre.



**Figure -1-**

**Exercice n°3 :**

On réalise la pile électrochimique  $Co/Co^{2+}(C_1) || Ni^{2+}(C_2) / Ni$

1) a) Faire le schéma de la pile,

b) Ecrire l'équation de la réaction associée.

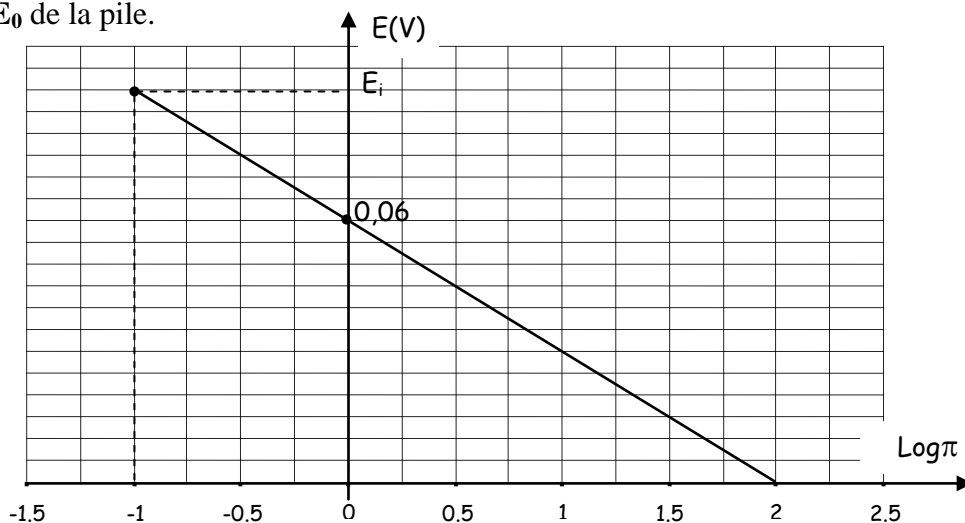
c) Donner l'expression de la f.e.m initiale  $E_i$  en fonction de la f.e.m normale  $E^0$  et du rapport  $\frac{C_1}{C_2}$ .

2) On laisse la pile débiter du courant dans le circuit extérieur. La courbe ci-dessous représente la variation de la f.e.m  $E$  de la pile en fonction de  $\log \Pi$  avec  $\Pi$  la fonction des concentrations de la réaction associée à la pile.

a- Montrer que la constante d'équilibre  $K$  de la réaction associée est égale à **100**. Comparer les pouvoirs réducteurs du Cobalt et du nickel.

b- En déduire la f.e.m normale  $E_0$  de la pile.

c- Calculer la f.e.m initiale  $E_i$ .



3) Après une durée  $\Delta t$ , la f.e.m s'annule et la concentration de  $\text{Co}^{2+}$  devient  $C'_1 = 0,49 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a- Que devient alors la concentration  $C_2$  de  $\text{Ni}^{2+}$ .

b- Calculer les concentrations initiales  $C_1$  et  $C_2$  sachant que les deux solutions ont le même volume  $V = 50 \text{ cm}^3$ .

c- Calculer la variation de masse de l'électrode de Cobalt pendant la durée  $\Delta t$  en précisant s'il s'agit d'une augmentation ou d'une diminution de la masse de cette électrode. On donne  $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$

4) On prendra dans la suite  $C_1 = 0,43 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

a- Calculer la f.e.m initiale  $E_1$  de cette pile.

b- Déterminer le sens de la réaction spontanée qui se passerait dans la pile en circuit fermé en utilisant deux méthodes différentes. Décrire les phénomènes observés dans chaque demi-pile.