

Exercice n°1

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 Π relative à l'équation associée à la pile.
 - b- Justifier que la valeur trouvée, pour la fonction des concentrations Π , est cohérente avec la polarité proposée.
- 3) a- Calculer la fem normale E° 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 Cu^{2+} et Sn^{2+} .
- 5) En déduire, sans faire de calcul, la valeur approximative de la concentration en ions 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 n°2

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



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

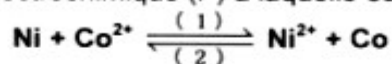
La mesure de la valeur de la fem initiale (force électromotrice initiale) de cette pile donne $E = 0,05 \text{ V}$.

- 1) a- Ecrire l'équation 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 $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$.
 - c- Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile 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 la réaction spontanée.
 - b- Dresser le tableau d'avancement volumique y 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 fem 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 n°3

On réalise à 25°C , une pile électrochimique (P) à laquelle est associée l'équation :

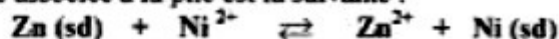


1. Schématiser la pile (P) et donner son symbole.
2. L'ayant fermée sur un circuit extérieur, la pile (P) devient usée lorsque les concentrations en Ni^{2+} et en Co^{2+} deviennent respectivement égales à $24,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à $0,113 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - 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) En supposant 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 la réaction (1) et en déduire que l'avancement volumique final y_f et la concentration finale $[\text{Ni}^{2+}]_f$ sont tels que : $[\text{Ni}^{2+}]_f = 2,06 \cdot y_f$.
 - c) Sachant que $[\text{Ni}^{2+}]_f = 24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, déterminer les concentrations initiales $[\text{Ni}^{2+}]_0$ et $[\text{Co}^{2+}]_0$.

Exercice n°4

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

L'équation chimique associée à la pile est la suivante :



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

- 1- a- Compléter le schéma de la pile qui figure à la page 5/5 (à remettre avec la copie) avec chacune des expressions suivantes :
électrode de zinc ; pont salin ; solution aqueuse du 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 $U = V_{\text{b Ni}} - V_{\text{b Zn}} = 0,5 \text{ V}$. Préciser, en justifiant la réponse, la borne positive de la pile.
- 3- Sachant que le potentiel normal du couple $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ est $E^\circ = -0,26 \text{ V}$, déterminer celui du couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.
- 4- L'interrupteur étant fermé :
 - a- indiquer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur ;
 - b- écrire les équations des transformations qui se produisent au niveau des électrodes et en déduire l'équation de la réaction qui a lieu.