

## Exercice n°1

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

- une solution aqueuse (S) de chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$  de concentration  $C_1$  ;
- une solution aqueuse (S') de sulfate de cuivre II  $\text{CuSO}_4$  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 connexions.

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 la force électromotrice normale  $E^\circ$  de cette pile.
  - b – Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à la pile ainsi constituée.
  - c – L'équilibre étant atteint, quel serait l'effet d'un ajout d'eau au compartiment de droite de la pile. On supposera qu'aucune des électrodes métalliques ne disparaisse complètement.

## Exercice n°2

A  $25^\circ\text{C}$ , on réalise la pile électrochimique (P) de symbole :  $\text{Co} | \text{Co}^{n+} (C) || \text{Ni}^{n+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Ni}$  ;  $n$  représente le nombre d'électrons mis en jeu dans les équations formelles associées à chacun des couples rédox de la pile (P) et  $C$  la concentration molaire initiale en ions  $\text{Co}^{n+}$ .

- 1) a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).

b- Exprimer la fem initiale  $E_i$  de la pile (P) en fonction de sa fem standard  $E^\circ$ ,  $n$  et la fonction des concentrations  $\Pi$  relative à l'équation chimique associée à cette pile.

c- Montrer que  $E_i$  peut s'écrire :  $E_i = \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{K}{\Pi}\right)$  ;  $K$  étant la

constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à (P).

- 2) Pour différentes valeurs de la concentration initiale  $C$ , on mesure la fem initiale  $E_i$  de la pile (P). Ceci permet de tracer la courbe de la

figure 1 représentant l'évolution de  $E_i$  en fonction de  $\log\left(\frac{K}{\Pi}\right)$ .

En exploitant la courbe de la figure 1, montrer que  $n = 2$ .

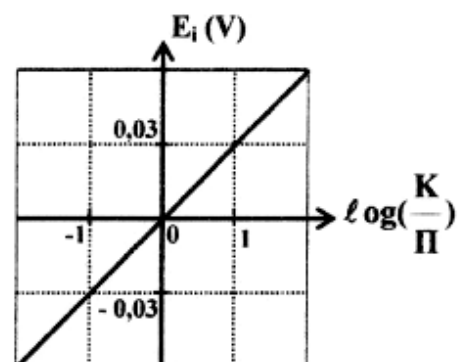


Figure 1

- 3) Pour une valeur  $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  de la concentration initiale  $C$ , la fem initiale de la pile (P) est  $E_{i1} = -0,01 \text{ V}$ .
  - a- Ecrire en le justifiant, l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile (P) débite du courant électrique.
  - b- Montrer que la valeur de la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à la pile (P) est  $K = 4,64$ . En déduire la valeur de la fem standard  $E^\circ$  de la pile (P).

$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} = -0,28 \text{ V}$ . Comparer les pouvoirs oxydants des couples rédox considérés.

- 4) On considère la pile (P) à l'état initial, pour laquelle la valeur de la concentration molaire C est  $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On dilue x fois (x étant un entier naturel tel que  $x > 1$ ) la solution aqueuse contenant les ions  $\text{Co}^{2+}$ . La mesure de la fem initiale de la pile obtenue suite à la dilution, donne  $E_{i2} = 0,29 \cdot 10^{-1} \text{ V}$ .
- a- Préciser en le justifiant, les signes des pôles de la pile obtenue suite à cette dilution.
- b- Montrer que :  $E_{i2} - E_{i1} = 0,03 \log(x)$ . En déduire la valeur de x.

### Exercice n°3

A  $25^{\circ}\text{C}$ , on réalise une pile électrochimique (P) à l'aide des deux demi-piles (1) et (2) suivantes :

- demi-pile (1) : constituée d'une lame de cobalt qui plonge dans une solution aqueuse de sulfate de cobalt ( $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  et de concentration molaire  $C_1$  ;
- demi-pile (2) : constituée d'une lame de nickel qui plonge dans une solution aqueuse de sulfate de nickel ( $\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  et de concentration molaire  $C_2$ .

La fem standard de la pile (P) est :  $E^{\circ} = 0,02 \text{ V}$ .

Dans une première étape, on relie les bornes de la pile à un voltmètre qui indique initialement une fem  $E_i$ . Dans une deuxième étape, tout en gardant le voltmètre branché, on relie les bornes de la pile à un résistor de résistance R et un interrupteur (K) tous les deux sont associés en série. On ferme l'interrupteur (K). Après une durée suffisante  $\Delta t_1$  de fonctionnement de la pile (P), on observe, entre autres, un dépôt de nickel comme l'indique la figure 1 et le voltmètre indique une fem  $E_1$  non nulle.

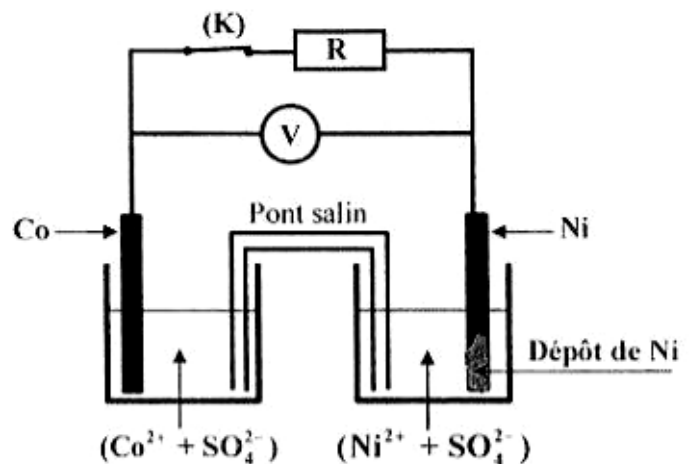


Figure 1

- 1) a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).  
 b- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à (P).  
 c- Exprimer  $E_i$  en fonction de  $E^{\circ}$ ,  $C_1$  et  $C_2$ .
- 2) a- En exploitant le résultat indiqué par la figure 1, préciser, en le justifiant, le pôle positif de la pile (P).  
 b- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant dans le circuit extérieur.  
 c- Déduire le signe de la fem  $E_1$ .
- 3) a- Après une durée  $\Delta t_2$  ( $\Delta t_2 > \Delta t_1$ ) de fonctionnement de la pile (P), on constate que la fem E de la pile s'annule lorsque  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer, dans ce cas, la valeur de  $[\text{Ni}^{2+}]$ .  
 b- Calculer les valeurs des concentrations initiales  $C_1$  et  $C_2$ . On donne  $E_i = 0,05 \text{ V}$ .  
 c- Déterminer la masse m du dépôt de nickel déposé après la durée  $\Delta t_2$ . On donne :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On supposera qu'aucune des électrodes ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions restent constants durant le fonctionnement de la pile.