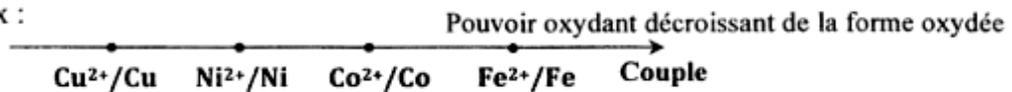


## Exercice n°1

On donne la classification électrochimique par pouvoir oxydant décroissant des formes oxydées de quelques couples redox :



Les potentiels standards d'électrode  $E_{\text{ox/red}}^0$ , des couples considérés à 25°C, sont consignés dans le tableau ci-contre.

$E_{\text{ox/red}}^0$ ( V )	-0,28	0,34	-0,44	-0,26
Couple ox/red	.....	.....	.....	.....

- 1) a- Définir le potentiel standard d'électrode  $E_{\text{ox/red}}^0$  d'un couple ox/red.  
b- Recopier puis compléter le tableau précédent. Justifier la réponse.
- 2) Dans les conditions standards, on réalise une pile (A), en associant la demi-pile normale à hydrogène, placée à gauche, avec la demi-pile constituée par le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  placée à droite.  
La mesure de la fem de la pile (A) donne  $E = -0,44 \text{ V}$ .  
a- Donner le symbole de la pile réalisée.  
b- A l'instant  $t = 0$ , on relie les bornes de cette pile à un résistor de résistance  $R$ . Préciser la polarité de la pile (A) et le sens du courant électrique qui circule dans le résistor.
- 3) On réalise une pile (B) symbolisée par :  $\text{Co}|\text{Co}^{2+}(\text{C}_1)||\text{Ni}^{2+}(\text{C}_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Ni}$ .  
a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (B).  
b- Montrer que la fem standard de la pile (B) est :  $E^0 = 0,02 \text{ V}$ . Dédurre que l'expression de la fem de la pile (B) s'écrit :  $E = -0,01 - 0,03 \log \text{C}_1$ .  
c- Dans la pile (B), on fait varier maintenant la concentration  $\text{C}_1$  sans modifier la concentration  $\text{C}_2$ .  
Les mesures de  $E$  fournissent les valeurs consignées dans le tableau ci-contre.  
c<sub>1</sub> - Reproduire et compléter le tableau. Justifier la réponse.  
c<sub>2</sub> - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile  $\text{B}_3$  lorsqu'elle débite du courant. La comparer à celle qui se produit spontanément dans  $\text{B}_1$  et justifier la réponse.

Pile	$\text{B}_1$	$\text{B}_2$	$\text{B}_3$
$\text{C}_1$ (mol.L <sup>-1</sup> )	.....	.....	1,00
$E$ (V)	0,02	0,00	.....

## Exercice n°2

A l'aide des couples  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  et  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ , on réalise, à la température de 25°C, la pile (P), dont la force électromotrice (fem)  $E$  est donnée par l'expression :

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}, \text{ avec } E^0 \text{ la fem standard de (P) .}$$

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

b- Schématiser la pile (P) et donner son symbole.

2- La mesure de  $E$ , pour  $[Pb^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Sn^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , donne : - 0,05 V.

a- Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite du courant.

b- Calculer la valeur de  $E^0$ .

c- Déterminer la valeur du potentiel standard du couple  $Sn^{2+}/Sn$ , sachant que celle du couple  $Pb^{2+}/Pb$  est : - 0,13 V.

3- Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  relative à l'équation associée à (P).

4- Après une certaine durée de fonctionnement, la pile (P) ne débite plus.

a- Calculer les concentrations en ions  $Pb^{2+}$  et  $Sn^{2+}$  de (P) à cet instant.

b- Préciser l'effet de l'ajout d'une faible quantité d'une solution de sulfate de plomb, dans le compartiment correspondant au couple  $Pb^{2+}/Pb$ , sur le fonctionnement de la pile et sur sa polarité. On négligera la variation du volume de la solution de  $Pb^{2+}$ .

On supposera que les volumes des deux solutions, dans les deux compartiments de la pile, sont égaux et qu'ils restent constants durant le déroulement des expériences.

### Exercice n°3

A 25 °C, on réalise la pile schématisée par la figure 2.

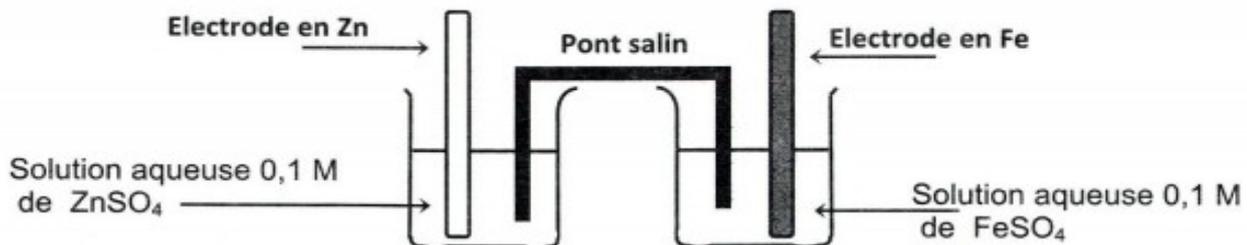


Figure 2

On donne :  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$ .

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

2) On réalise les deux expériences suivantes :

**Expérience 1** : on relie les deux électrodes de la pile à un voltmètre, celui-ci indique la valeur **0,32 V**.

**a<sub>1</sub>** – Justifier que la valeur **0,32 V** représente la fem normale de cette pile.

**b<sub>1</sub>** – Déterminer la valeur de  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ .

**Expérience 2** : on varie l'une des concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  ou en  $\text{Zn}^{2+}$ , par ajout du sel correspondant soit  $\text{FeSO}_4$  ou  $\text{ZnSO}_4$ , après homogénéisation la fem de la pile devient  $E = 0,35 \text{ V}$ .

**a<sub>2</sub>** – Préciser, en le justifiant, laquelle des concentrations  $[\text{Fe}^{2+}]$  ou  $[\text{Zn}^{2+}]$  a-t-on augmenté.

**b<sub>2</sub>** – Déterminer la nouvelle valeur de cette concentration.

3) On reprend la pile initiale où la fem est  $E = 0,32 \text{ V}$ . A  $t = 0$ , on relie les électrodes de la pile à un résistor de résistance  $R$  constante, la pile débite un courant électrique.

**a-** Préciser les pôles de la pile ainsi constituée.

**b-** Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément.

**c-** A un instant  $t_1 > 0$ , on constate que la valeur de la fem de la pile devient  $E_2 = 0,29 \text{ V}$ .

Calculer, à cet instant, les concentrations :  $[\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{Zn}^{2+}]$ .

**Dans tout l'exercice**, on supposera qu'aucune des électrodes ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions restent constants et égaux dans les deux compartiments de la pile.