

Ex. n°1 : (Principale 2020 Maths)

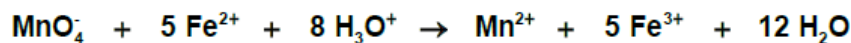
Pour étudier le fonctionnement des piles électrochimiques, un groupe d'élèves réalise à 25 °C, une pile (P) en utilisant les solutions et le matériel suivants : une lame de fer (Fe), une lame de cadmium (Cd), un pont salin et deux béchers (1) et (2) contenant respectivement un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de fer(II) (FeSO_4) de concentration molaire $C_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de cadmium(II) (CdSO_4) de concentration molaire $C_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation chimique associée à la pile (P) ainsi réalisée est : $\text{Fe} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$

La fem de la pile (P) est donnée par : $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$; E° étant la fem standard de la pile (P).

On supposera que durant le fonctionnement de la pile (P), il n'y a ni changement des volumes des solutions ni risque d'épuisement des lames.

- 1- Donner le symbole de la pile (P).
- 2- La pile (P) est placée dans un circuit électrique comportant un conducteur ohmique, un ampèremètre et un interrupteur. Le circuit étant fermé à un instant de date $t = 0$. Lors du fonctionnement de la pile, les élèves remarquent la formation d'un dépôt métallique sur la lame de cadmium.
 - a- Écrire l'équation de la transformation chimique qui se déroule au niveau de chaque lame au cours du fonctionnement de la pile.
 - b- En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation qui a lieu spontanément dans la pile.
 - c- Préciser alors, le pôle positif de cette pile.
- 3- À un instant ultérieur de date t_1 , la pile cesse de débiter du courant dans le circuit extérieur. Pour déterminer la concentration finale des ions Fe^{2+} , les élèves optent pour un dosage manganométrique. Pour ce faire, ils prélèvent un volume $V = 10 \text{ mL}$ de la solution contenue dans le bécher (1) auquel ils ajoutent progressivement une solution acidifiée de permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration molaire $C_0 = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution de (KMnO_4) utilisé pour neutraliser tous les ions Fe^{2+} est : $V_0 = 19,1 \text{ mL}$. L'équation de la réaction du dosage est :



- a- Montrer que la valeur de la concentration finale des ions Fe^{2+} est : $[\text{Fe}^{2+}]_f = 3,82.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- b- Déterminer alors, la valeur de la masse finale du dépôt métallique déposé sur la lame de cadmium.
- c- Déterminer la valeur de la fem initiale E_i de la pile (P).
On donne : $M(\text{Cd}) = 112,4 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$.

Corrigé

1- $\text{Fe} \text{Fe}^{2+} (0,02 \text{ mol.L}^{-1}) \text{Cd}^{2+} (0,02 \text{ mol.L}^{-1}) \text{Cd}$	0,25	
2- a- au niveau de la lame de Cd : $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$ -au niveau de la lame de Fe: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,5	2x0,25
b- $\text{Fe} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$	0,25	
c- La réaction directe se produit spontanément, donc $E > 0$; d'où la lame de Cd est la borne positive.	0,5	2x0,25
3- a- A l'équivalence on a : $n(\text{MnO}_4^-) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_f}{5}$; soit : $[\text{Fe}^{2+}]_f = \frac{5C_0V_0}{V}$ A.N : $[\text{Fe}^{2+}]_f = 3,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,5	2x0,25
b- $n(\text{Cd})_{\text{formé}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{formé}} = ([\text{Fe}^{2+}]_f - C_1) \cdot V_1 = \frac{m}{M(\text{Cd})}$ soit : $m = ([\text{Fe}^{2+}]_f - C_1) \cdot V_1 \cdot M(\text{Cd})$; A.N : $m \approx 102,3 \text{ mg}$	0,75	0,5+0,25
c- $E_1 = E^0 = 0,03 \log K = 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]_f}{[\text{Cd}^{2+}]_f}$, avec $[\text{Cd}^{2+}]_f = C_1 + C_2 - [\text{Fe}^{2+}]_f = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; soit : $E_1 = E^0 = 0,04 \text{ V}$.	0,75	3x0,25

Ex. n°2 : (Contrôle 2018 Sciences)

A 25 °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 : $E^0 = 0,02 \text{ V}$.

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 Δt_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.

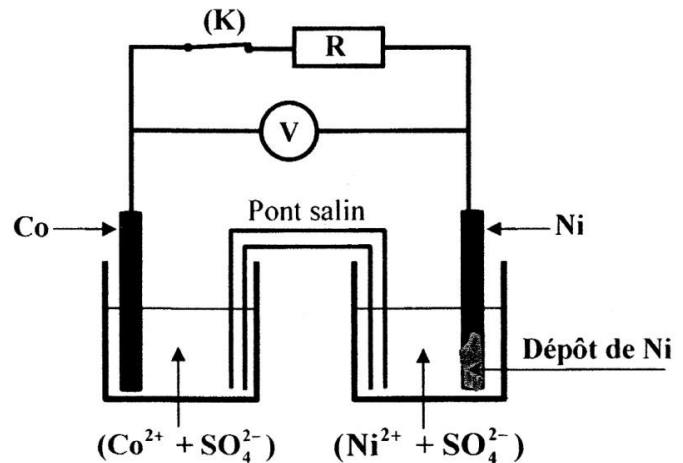
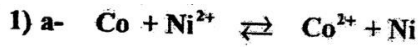


Figure 1

- 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^0 , 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 Δt_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 Δt_2 . On donne : $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

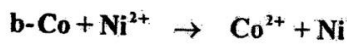
On supposera qu'aucune des électrodes ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions restent constants durant le fonctionnement de la pile.

Corrigé

b- $K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} = 4,64$

c- $E_1 = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$

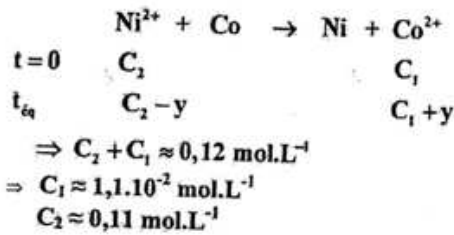
2) a- Dépôt de Ni sur l'électrode en Ni \Rightarrow les électrons circulent de Co vers Ni :
Ni : \oplus



c- $E_1 > 0$.

3) a- $E = 0 \Rightarrow K = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}} \Rightarrow [\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

b- $E_1 = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} \Rightarrow C_2 = 10C_1$



$$\begin{aligned} C_2 + C_1 &= C_2 - y_f + C_1 + y_f \\ &= [\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} + [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} \\ &= 2,15 \cdot 10^{-2} + 0,1 \\ &\approx 0,12 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

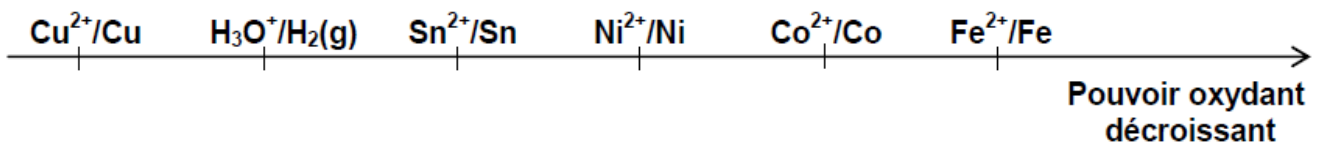
c- $y_f = C_2 - 2,15 \cdot 10^{-2} \approx 8,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$n = y \times V_2 = \frac{m}{M}$

$m = y \times V_2 \times M \approx 0,52 \text{ g}$

$$\begin{aligned} m(\text{Ni})_{\text{déposé}} &= n(\text{Ni})_{\text{déposé}} \times M(\text{Ni}) \\ &= x_f \times M(\text{Ni}) \\ &= y_f \times V_2 \times M(\text{Ni}) \\ &= 0,52 \text{ g} \end{aligned}$$

Ex. n°3 : (Principale 2020 Maths)



Les potentiels standard d'électrodes de ces couples redox, à 25 °C, sont consignés d'une manière aléatoire dans le tableau 1 de la page 5/5 (à compléter par le candidat et à remettre avec sa copie).

- 1) a- Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple redox.
b- Compléter le tableau 1 de la page 5/5 en plaçant chacun des couples redox manquants dans la case correspondante.
- 2) On considère une demi-pile formée par une électrode métallique attaquable et une solution aqueuse de son sel. Le couple redox mis en jeu est M^{2+}/M (M représente le métal et M^{2+} son ion en solution). On réalise les deux piles suivantes :
 - pile (P_1) : symbolisée par $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{P} = 1 \text{ atm}) | \text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{M}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{M}$. La mesure de la fem initiale E_{i1} de cette pile donne : $\text{E}_{i1} < 0$;
 - pile (P_2) : symbolisée par $\text{Co} | \text{Co}^{2+} (\text{C mol.L}^{-1}) || \text{M}^{2+} (\text{C mol.L}^{-1}) | \text{M}$. La mesure de la fem initiale E_{i2} de cette pile donne : $\text{E}_{i2} > 0$.
 - a- Justifier que le potentiel standard d'électrode $\text{E}^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}}$ du couple M^{2+}/M est négatif.
 - b- À l'instant $t = 0$ pris comme origine des temps, on relie les bornes de la pile (P_2) à un circuit extérieur. Écrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile (P_2) débite du courant électrique.
 - c- En déduire un encadrement de $\text{E}^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}}$.
- 3) La concentration C étant de valeur $\text{C} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La pile (P_2) débite toujours du courant électrique dans le circuit extérieur. À un instant ultérieur t_1 , les valeurs de la fem E de cette pile et de la concentration en ions M^{2+} sont respectivement $\text{E} = 0,01 \text{ V}$ et $[\text{M}^{2+}] = 6,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit y l'avancement volumique de la réaction qui se produit spontanément à l'instant t_1 .
 - a- Exprimer la fem E en fonction de la fem standard E° de la pile (P_2), de C et de y.
 - b- Déterminer la valeur de $\text{E}^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}}$ et identifier le métal M parmi les métaux donnés dans la classification électrochimique précédente.
 - c- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile (P_2).
 - d- La pile (P_2) est usée. Déterminer :
 - d₁- les valeurs des concentrations finales en ions Co^{2+} et M^{2+} ;
 - d₂- la masse m du métal M déposé.

On donne la masse molaire du métal : $\text{M} (\text{M}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

On suppose qu'aucune des électrodes de la pile (P_2) ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions sont égaux, de valeur $\text{V} = 50 \text{ mL}$ chacun et demeurent constants durant le fonctionnement de la pile (P_2).

Corrigé

1) a- Définition : le potentiel standard d'un couple redox est la fem de la pile constituée par l'électrode normale à hydrogène placée à gauche est la demi-pile du couple redox placée à droite dans les conditions standard.

b- Le couple redox qui a le pouvoir oxydant le plus fort lui correspond le potentiel standard d'électrode le plus grand.

$E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} \text{ (V)}$	-0,28	0,34	0	-0,14	-0,44	-0,26
Couple Ox/Red	Co^{2+}/Co	Cu^{2+}/Cu	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$	Sn^{2+}/Sn	Fe^{2+}/Fe	Ni^{2+}/Ni

2) a- $E_{\text{il}} = E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M}) - E^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})) = E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M})$

Or $E_{\text{il}} < 0 \Rightarrow E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M}) < 0$

b- (P_2) : $E_{\text{il}} > 0 \Rightarrow$ la réaction directe se produit spontanément :



c- D'après la réaction spontanée, l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort $\Rightarrow E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M}) > E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$ et on a $E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M}) < 0 \Rightarrow$

$$-0,28 \text{ V} < E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M}) < 0$$

3) a-

		Equation de la réaction			
		$\text{M}^{2+} + \text{Co} \rightleftharpoons \text{M} + \text{Co}^{2+}$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentrations			
initial	0	C			C
intermédiaire	y	C - y			C + y
final	y_f	C - y_f			C + y_f

$$E = E^{\circ} - 0,03 \log\left(\frac{C+y}{C-y}\right)$$

$$\text{b- } y = C - [\text{M}^{2+}]_{\text{il}} = 3,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M}) = E + E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + 0,03 \log\left(\frac{C+y}{C-y}\right) = -0,26 \text{ V} \Rightarrow \text{M} \equiv \text{Ni}$$

$$\text{c- } K = 10^{\frac{E^{\circ}}{0,03}} = 4,64$$

$$\text{d- } d_1 - K = \frac{C+y_f}{C-y_f} \Rightarrow y_f = \frac{C(K-1)}{K+1} = 6,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{M}^{2+}]_f = 3,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Co}^{2+}]_f = 16,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{d}_2 - y_f = \frac{n_{\text{Mdep}}}{V} \Rightarrow m_{\text{Mdep}} = n_{\text{Mdep}} \cdot M(\text{M}) = 189,3 \text{ mg}$$

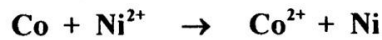
Ex. n°4 : (Contrôle 2018 Maths)

A 25°C, on réalise la pile électrochimique (P) symbolisée par : $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}(\text{C}_1) || \text{Co}^{2+}(\text{C}_2) | \text{Co}$.

- 1) a- Représenter un schéma légendé de la pile (P).
b- Écrire l'équation chimique associée à cette pile.
- 2) A partir d'un instant pris comme origine des temps ($t = 0$), on laisse la pile (P) débiter un courant électrique dans un circuit extérieur et on suit l'évolution de sa fem E en fonction de $\log \Pi$ (Π étant la fonction des concentrations). Cette étude expérimentale a permis d'obtenir la courbe représentée sur la figure 3 de la page 5/5, à remplir par le candidat et à rendre avec la copie.

En exploitant cette courbe :

- a- Montrer que la réaction qui a lieu spontanément quand la pile (P) débite un courant est :



En déduire les polarités de cette pile ;

- b- Déterminer :

- la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile (P) ;
- la fem normale E^0 de la pile (P).

- 3) A l'équilibre dynamique, la quantité de matière totale des ions Ni^{2+} et Co^{2+} dans les deux solutions est $n_T = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et le taux d'avancement final de la réaction spontanée est $\tau_f = 0,8$.

- a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique y relatif à la réaction spontanée.

- b- Déterminer les concentrations molaires initiales C_1 et C_2 .

On suppose, qu'au cours de la réaction, les volumes des solutions dans les deux compartiments de la pile sont égaux et restent inchangés ($V_1 = V_2 = V = 200 \text{ mL}$). De plus, aucune des deux électrodes ne sera complètement consommée.

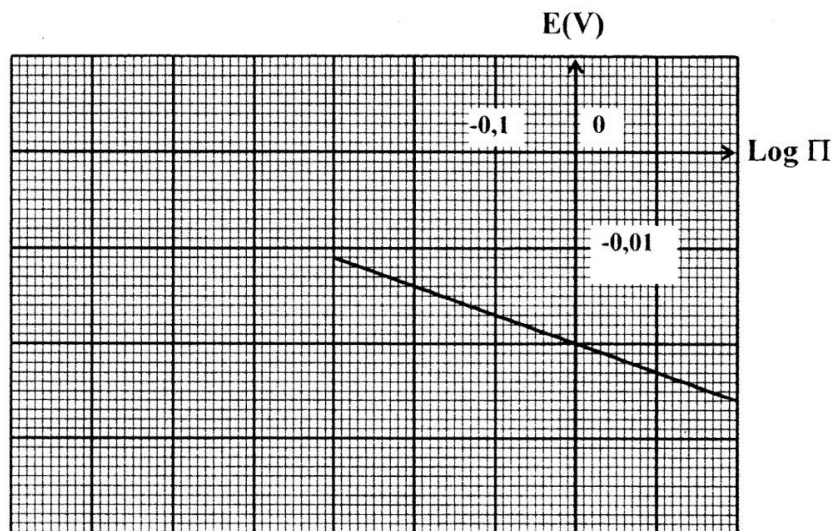
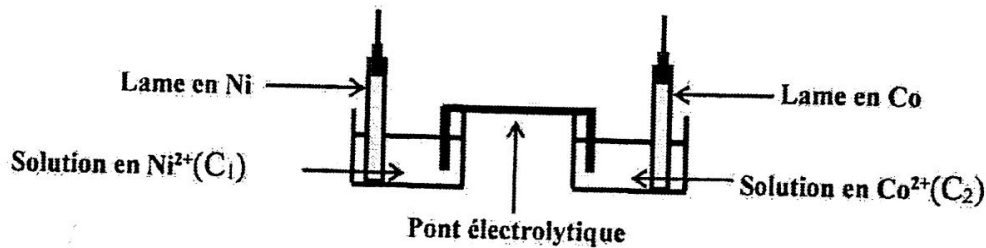


Figure 3

Corrigé

1) a-

b- L'équation chimique associée à cette pile : $\text{Ni} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Co}$ 2) a- La courbe $E = f(\log \Pi)$ montre que E est négative ; la réaction inverse de l'équation

associée a lieu spontanément.

La lame en cobalt est la borne (-) celle en nickel est la borne (+).

b-

- La constante d'équilibre K correspond à $E = 0$ soit l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. $\log K = -0,66$ donc $K = 0,22$.

- La fem normale de la pile est : $E^0 = -2.10^{-2} \text{ V}$.

3) a-

Équation chimique		$\text{Ni} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Co}$			
État du système	Avancement	Concentration en mol.L ⁻¹			
initial	0	-	C_2	C_1	-
intermédiaire	y	-	C_2+y	C_1-y	-
final	y_f	-	C_2+y_f	C_1-y_f	-

$$b- n_T = V.(C_1-y_f) + V.(C_2+y_f) \Rightarrow (C_1+C_2) = n_T/V = 0,11. \text{ Avec } \tau_f = \frac{y_f}{C_1}$$

$$K = \frac{C_1-y_f}{C_2+y_f} = \frac{1-\tau_f}{\frac{C_2}{C_1} + \tau_f} \Rightarrow \frac{C_2}{C_1} = \frac{1-\tau_f}{K} - \tau_f = 0,11. \text{ car } \tau_f = 0,8 \text{ et } K = 0,22$$

$$\begin{cases} C_2 = 0,11.C_1 \\ (C_1+C_2) = 0,11. \end{cases}$$

Soit : $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ex. n°5 : (Contrôle 2019 Sciences)

A 25 °C, on réalise la pile électrochimique (P) de symbole : $\text{Co} | \text{Co}^{2+} (\text{C}) || \text{Ni}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Ni}$; 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 Co^{2+} .

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° , n et la fonction des concentrations Π 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 $\log\left(\frac{K}{\Pi}\right)$.

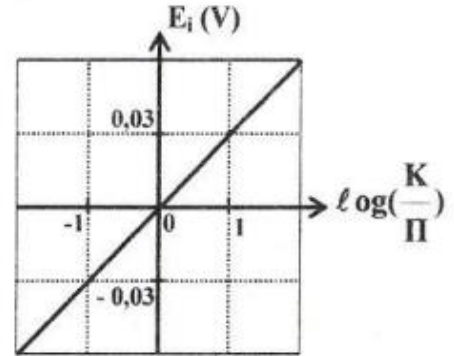


Figure 1

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

3) Pour une valeur $\text{C}_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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.

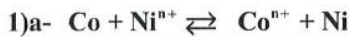
b- Montrer que la valeur de la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à la pile (P) est $K = 4,64$. En déduire la valeur de la fem standard E° de la pile (P).

c- Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$ sachant que celui du couple Co^{2+}/Co est : $E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28 \text{ V}$. 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 $\text{C}_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On dilue x fois (x étant un entier naturel tel que $x > 1$) la solution aqueuse contenant les ions 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 .

Corrigé

b- $E_i = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$

c-

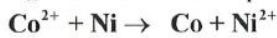
$$E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K$$

$$E_i = \frac{0,06}{n} \log K - \frac{0,06}{n} \log \Pi = \frac{0,06}{n} \log \frac{K}{\Pi}$$

2)

$$\text{pente} = p = \frac{0,06}{n} = \frac{0,03}{1} \Rightarrow n = 2$$

3)a- $E_{i1} < 0 \Rightarrow$ la réaction qui se produit spontanément est :



b-

$$E_{i1} = 0,03 \log K - 0,03 \log \Pi_1 = -0,01 ; \Pi_1 = 10$$

$$K = 4,64$$

$$E^\circ = 0,03 \log K = 0,02 \text{ V}$$

c-

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} ; E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ + E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,26 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} > E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} \Rightarrow \text{Ni}^{2+} / \text{Ni} \text{ est plus oxydant que } \text{Co}^{2+} / \text{Co}$$

4)a-

$$E_{i2} > 0 \Rightarrow \text{Ni} : \text{borne (+)}$$

$$\text{Co} : \text{borne (-)}$$

b- Lorsqu'on dilue (S_1) x fois C_1 est divisée par x :

$$E_{i2} = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{0,1} = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{0,1} + 0,03 \log x$$

$$\text{et } E_{i1} = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{0,1}$$

$$\text{D'où : } E_{i2} - E_{i1} = 0,03 \log x ; x = 20$$



Ex. n°6 : (Principale 2011 Sciences)

A 25°C, on réalise une pile électrochimique (P) de symbole $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(\text{C}_1)||\text{Ni}^{2+}(\text{C}_2)|\text{Ni}$.

1. a) Schématiser la pile (P) et écrire l'équation chimique qui lui est associée.

b) Exprimer la force électromotrice (fem) E_o de la pile réalisée en fonction de sa fem standard E° et des concentrations C_1 et C_2 .

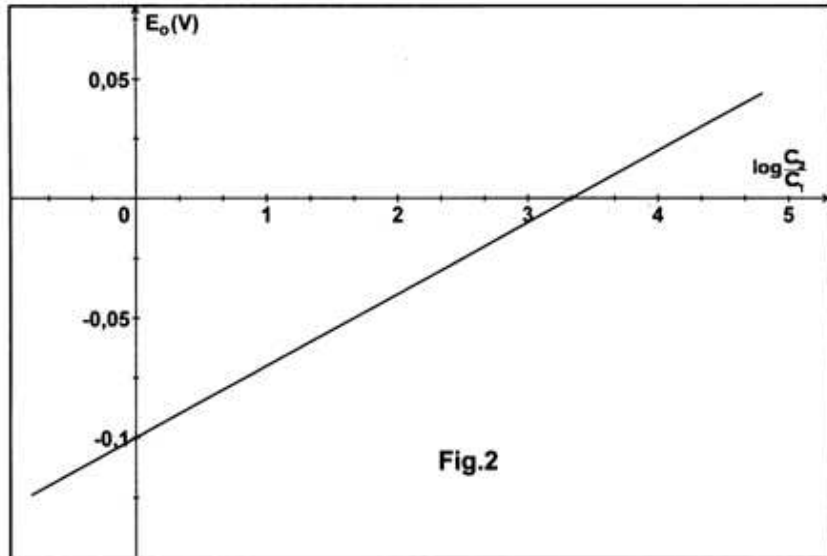
2. On fait varier C_1 et C_2 et on mesure à chaque fois la valeur de la fem E_o de la pile. Les résultats des mesures faites ont permis de tracer la courbe de la figure 2, représentant $E_o = f(\log \frac{C_2}{C_1})$.

a) Déterminer graphiquement l'équation de la courbe représentant

$$E_o = f(\log \frac{C_2}{C_1}).$$

b) En déduire les valeurs de :

- la fem standard E° de la pile,
- la constante d'équilibre K de la réaction associée à la pile.



3. Sachant que les couples redox mis en jeu ont les potentiels standards d'électrode

$$E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,13 \text{ V} \text{ et } E^\circ_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = -0,23 \text{ V} :$$

- a) comparer les pouvoirs réducteurs des deux couples redox mis en jeu,
- b) retrouver la valeur de la fem standard E° de la pile.

4. Dans ce qui suit, on prendra $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

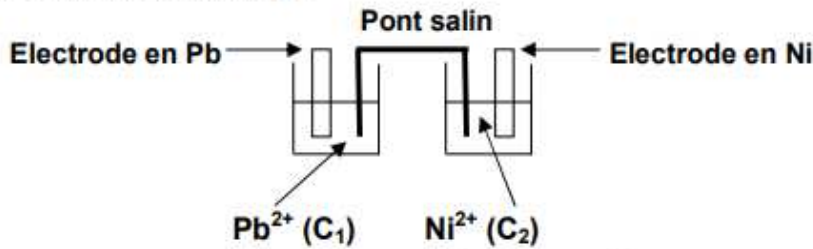
Déterminer dans ces conditions :

- a) la réaction spontanée qui a lieu lorsque la pile débite dans un circuit extérieur,
- b) les valeurs des concentrations molaires des ions Pb^{2+} et Ni^{2+} lorsque la pile est usée.

N.B. : On suppose dans tout l'exercice que les solutions aqueuses contenues dans les deux compartiments de la pile ont le même volume.

Corrigé

1- a) - Schéma de la pile (P)

- Equation associée à (P) : $\text{Pb} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Ni}$

b) $E_0 = E^0 - 0,03 \log \pi = E^0 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$

2-a) Forme droite de la courbe $E_0 = f(\log \frac{C_2}{C_1}) \Rightarrow E_0 = a \log \frac{C_2}{C_1} + b$,

avec $a = 0,03 \text{ V}$ et $b = -0,1 \text{ V}$, d'où : $E_0 = 0,03 \log \frac{C_2}{C_1} - 0,1$.

b) - On a : $E_0 = -0,1 + 0,03 \log \frac{C_2}{C_1} = -0,1 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$ Par identification on déduit : $E^0 = -0,1 \text{ V}$

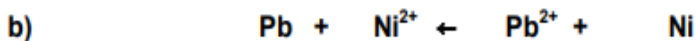
- La pile ne débite plus $\Leftrightarrow E = 0$ et $\pi = K$. Ainsi, $K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 4,64 \cdot 10^{-4}$

3. a) $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$

 \Rightarrow le couple (Pb^{2+}/Pb) est moins réducteur que le couple (Ni^{2+}/Ni).

b) $E^0 = E^0_{\text{Droite}} - E^0_{\text{Gauche}} = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,1 \text{ V}$

4. a) $E_0 = -0,13 \text{ V} < 0$ (ou $\frac{C_1}{C_2} = 10 > K$)

 \Rightarrow La réaction inverse est spontanée : $\text{Pb}^{2+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Pb}$ 

A $t = 0$, on a : $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

A t_{eq} , on a : $(0,01 + y) \text{ mol.L}^{-1}$ $(0,1 - y) \text{ mol.L}^{-1}$

$K = \frac{10^{-1} - y}{10^{-2} + y} \Rightarrow y_f = 9,995 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Par suite, on a : $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,01 + y_f = 10,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,1 - y_f = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ex. n°7 : (Principale 2014 Sciences)

Dans tout l'exercice, on suppose que le volume de la solution contenue dans chaque compartiment de la pile reste constant et égal à 0,1 L et qu'aucune des deux électrodes ne disparaît durant le fonctionnement de la pile.

On réalise à 25°C, une pile (P) symbolisée par : $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} (\text{C}_1) \parallel \text{Fe}^{2+} (\text{C}_2) \mid \text{Fe}$.

Partie I

- 1) Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).
- 2) Donner l'expression de la force électromotrice E de (P) en fonction de sa force électromotrice standard E° et des concentrations C_1 et C_2 .
- 3) Un voltmètre, branché aux bornes de (P), permet de mesurer E pour différentes valeurs de C_1 et de C_2 .
Pour $\text{C}_1 = 10 \text{ C}_2$, on trouve $E = -0,07\text{V}$. Déterminer:
 - a – la force électromotrice standard E° de la pile (P);
 - b – le potentiel standard d'électrode du couple $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$, sachant que celui du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ est $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44\text{V}$, puis comparer les pouvoirs réducteurs des deux couples redox mis en jeu ;
 - c – la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.

Partie II

On réalise maintenant un circuit électrique comportant la pile (P), un ampèremètre, un résistor et un interrupteur associés tous en série. Les concentrations molaires initiales en ions Cd^{2+} et Fe^{2+} dans les solutions utilisées dans (P) sont respectivement $\text{C}_{01} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et C_{02} .

A la fermeture du circuit, on constate qu'un courant électrique circule dans le circuit extérieur de la lame de cadmium vers la lame de fer.

- 1) a – Préciser, en justifiant la réponse, la borne négative de la pile.
b – Ecrire les équations des transformations chimiques qui se produisent au niveau de chacune des électrodes de la pile. En déduire l'équation de la réaction spontanée.
- 2) Après un certain temps de fonctionnement, la pile ne débite plus de courant. La concentration en ions Cd^{2+} est C_1' et celle en ions Fe^{2+} est C_2' . Sachant que l'avancement final est $x_f = 9.10^{-3} \text{ mol}$:
 - a – calculer les concentrations C_1' et C_2' et en déduire C_{02} ;
 - b – calculer la fem initiale E_i de la pile à la fermeture du circuit ;
 - c – prévoir, en le justifiant, le signe de la force électromotrice E de la pile si on provoque une perturbation dans le compartiment contenant la lame de fer dans les deux cas suivants :
 - * la dissolution de quelques cristaux d'un sel de fer II ;
 - * l'ajout de quelques gouttes d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH).

CorrigéPartie I

1) Équation associée à la pile : $\text{Cd} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Fe}$ 0,25

2) $E = E^0 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$ 0,25

3) a- $E^0 = E + 0,03 \log 10$; $E^0 = -0,07 + 0,03 = -0,04 \text{ V}$. 0,25

b - Le potentiel standard de la pile est donné par l'expression

$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 \text{ soit : } E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E^0$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40 \text{ V}.$$
0,25x2

Le pouvoir réducteur du couple redox Fe^{2+}/Fe est plus fort que celui ducouple Cd^{2+}/Cd .

c - La constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à la pile : 0,25

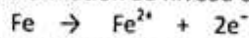
$K = 10^{E^0/0,03}$

A.N $K = 4,6 \cdot 10^{-2}$.

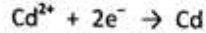
Partie II

1) a - D'après le sens du courant la lame de Fer est la borne négative de la pile 0,25x2

b - Transformation au niveau de l'électrode en fer :



Transformation au niveau de l'électrode en cadmium :

L'équation de la réaction spontanée : $\text{Fe} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$ 0,25

2) a - $C'_1 = C_{01} - \frac{x_f}{V}$; $C'_1 = 0,1 - \frac{9 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'équilibre $K = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{C'_1}{C'_2}$; $C'_2 = \frac{C'_1}{K} = 0,22 \text{ mol.L}^{-1}$. 0,25x3

$C'_2 V = C_{02} V + x_f$; $C_{02} = C'_2 - \frac{x_f}{V}$; $C_{02} = 0,22 - \frac{9 \times 10^{-3}}{10^{-1}} = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$.

b - À la fermeture du circuit la fem de la pile E_i est : 0,25

$E_i = E^0 - 0,03 \log \frac{C_{01}}{C_{02}}$; $E_i = -0,036 \text{ V}$.

c - L'équation associée à la pile : $\text{Cd} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Fe}$ • L'ajout de quelques cristaux de sel de Fer II augmente la concentration en ions Fe^{2+} ce qui provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens direct, donc $E > 0$. 0,25x2• L'ajout de quelques gouttes de la solution de soude fait diminuer la concentration en ions Fe^{2+} , l'équilibre se déplace dans le sens inverse de la réaction, donc $E < 0$.

Ex. n°8 : (Principale 2017 Maths)

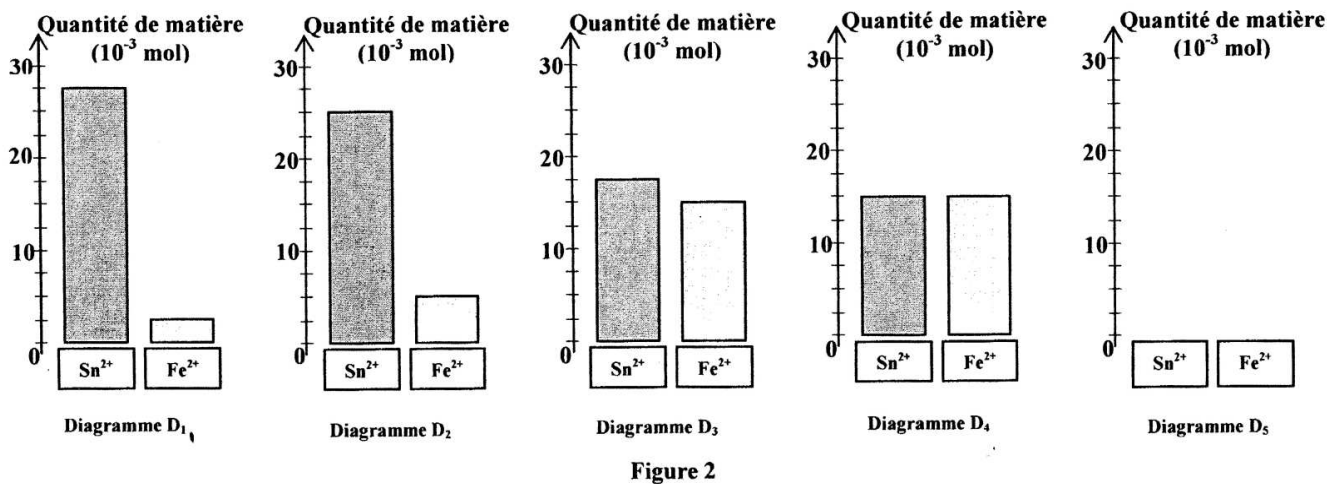
Lors d'une séance de travaux pratiques, on réalise à 25°C , une pile (P) en reliant à l'aide d'un pont salin :

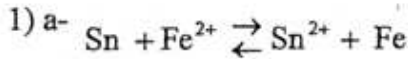
- une demi-pile (A), placée à gauche, constituée par une lame d'étain Sn plongée dans un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure d'étain II SnCl_2 de concentration $C_1 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$;
- une demi-pile (B), placée à droite, constituée par une lame de fer Fe plongée dans un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de fer II FeCl_2 de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

On relie la pile (P) à un conducteur ohmique et à un ampèremètre ; on ferme le circuit à l'instant $t = 0$.
On suppose qu'il n'y a ni changement de volume des solutions ni risque d'épuisement des lames.
On donne les potentiels standard suivants : $E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

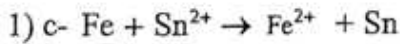
- 1) a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).
b- Déterminer la valeur initiale E_i de la fem de la pile (P).
c- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile lorsqu'elle débite du courant.
d- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée.
- 2) Les diagrammes D_1 , D_2 , D_3 et D_4 de la figure 2 de la feuille annexe se présentent sous la forme d'histogrammes indiquant la quantité de matière en ions Sn^{2+} et celle en ions Fe^{2+} .
Parmi ces diagrammes, un ou plusieurs correspondent à des états de la pile (P).
a- Identifier, en le justifiant, le diagramme qui correspond à l'état initial de la pile (P).
b- Déterminer la quantité de matière en ions Sn^{2+} et celle en ions Fe^{2+} dans la pile (P) lorsque celle-ci atteint l'état d'équilibre dynamique, puis, représenter sur la figure 2 de la feuille annexe (à remettre avec la copie) les histogrammes du diagramme D_5 correspondant.
c- Identifier, en justifiant, le(s) diagramme(s) relatif(s) à un (des) état(s) intermédiaire(s) du fonctionnement de la pile (P). Puis, déterminer à chaque fois la valeur de la fem correspondante.

Feuille annexe à remplir par le candidat et à remettre avec la copie



Corrigé

1) b- $E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} = -0,32 \text{ V}$



1) d- $K = 10^{\frac{E^0}{0,03}}$; $K = 10^{-10}$

2) a- L'état initial :

$n(\text{Sn}^{2+})_0 = C_1 V_1 = 0,25 \cdot 0,1 = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(\text{Fe}^{2+})_0 = C_2 V_2 = 0,05 \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Donc l'état initial lui correspond le diagramme D₂

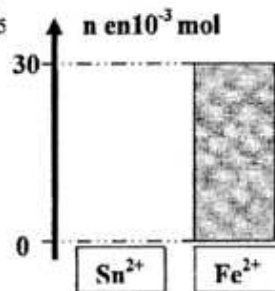
2) b-

Equation chimique		$\text{Sn} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}$
Etat du système	Avancement volumique	
Etat initial	0	$C_2 \quad C_1$
Etat d'équilibre	$y_{\text{éq}}$	$C_2' = C_2 + y_{\text{éq}} \quad C_1' = C_1 - y_{\text{éq}}$

On a $K = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{C_1 - y_{\text{éq}}}{C_2 + y_{\text{éq}}}$ d'où $y_{\text{éq}} = \frac{C_1 - KC_2}{K + 1}$

Or $K = 10^{-10}$ par suite $K \ll 1$ ainsi $y_{\text{éq}} \approx C_1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'où

$C_2' = C_2 + y_{\text{éq}} = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_1' = C_2' K = 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$

autrement $n(\text{Sn}^{2+})_{\text{éq}} \approx 0 \text{ mol}$ et $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{éq}} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ l'histogramme du diagramme D₅

2) c-

- Seul le diagramme D₄ correspond à un état intermédiaire de fonctionnement de la pile (P), car il est conforme avec le sens de la réaction spontanée et $n(\text{Sn}^{2+})_4 + n(\text{Fe}^{2+})_4 = n(\text{Sn}^{2+})_0 + n(\text{Fe}^{2+})_0$. Pour cet état, $E_4 = E^0 = -0,3 \text{ V}$.

Ex. n°9 : (Principale 2013 Sciences)

Toutes les expériences sont réalisées à la température de 25 °C.

I) On réalise la pile électrochimique (P_1) de symbole :

$Pt | H_2 (P = 1 \text{ atm}) | H_3O^+ (1 \text{ molL}^{-1}) || Pb^{2+} (1 \text{ molL}^{-1}) | Pb$; sa fem vaut $E_1 = - 0,13 \text{ V}$.

1- Donner le schéma annoté de cette pile.

2- Montrer que la valeur du potentiel standard d'électrode du couple Pb^{2+}/Pb est :

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

II) Maintenant, on réalise la pile électrochimique (P_2) constituée de deux demi-piles (A) et (B) qui communiquent à l'aide d'un pont salin :

- la demi-pile (A), placée à gauche, est constituée d'une lame de plomb **Pb** plongée dans une solution aqueuse de chlorure de plomb $PbCl_2$ de concentration molaire C_1 et de volume $V_1 = 0,05 \text{ L}$.

- la demi-pile (B), placée à droite, est constituée d'une lame d'étain **Sn** plongée dans une solution aqueuse de chlorure d'étain $SnCl_2$ de concentration molaire C_2 et de volume $V_2 = 0,05 \text{ L}$.

A l'instant $t = 0$, la fem de cette pile est $E_2 = - 0,04 \text{ V}$ et sa fem standard est $E_2^0 = - 0,01 \text{ V}$.

1- Préciser, en le justifiant, les signes des pôles de la pile (P_2).

2- Lorsque la pile (P_2) débite un courant dans le circuit extérieur, on demande :

a- d'écrire les équations des transformations qui se produisent au niveau de chaque électrode.

b- d'en déduire l'équation bilan de la réaction qui se produit spontanément au cours du fonctionnement de la pile.

3- Déterminer le potentiel standard d'électrode du couple Sn^{2+}/Sn .

4- Après une durée Δt de fonctionnement de la pile (P_2), on constate que l'intensité I du courant électrique s'annule lorsque $[Pb^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, on demande dans ce cas de :

a- déterminer $[Sn^{2+}]$,

b- calculer les valeurs des concentrations initiales C_1 et C_2 ,

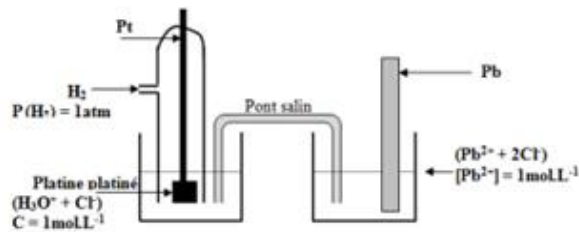
c- déterminer la masse du dépôt métallique qui apparaît à la surface de l'une des électrodes pendant la durée Δt , sachant que les masses molaires sont $M(Pb) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Sn) = 119 \text{ g.mol}^{-1}$.

5- La pile (P_2) étant usée (ne débite plus de courant électrique), on dissout totalement dans la demi-pile (B) des cristaux de chlorure d'étain $SnCl_2$; sans modifier le volume initial de la solution. Préciser, en le justifiant, le signe de la fem E_3 de cette nouvelle pile et écrire l'équation de la réaction qui s'y produit spontanément.

On supposera qu'aucune des électrodes métalliques ne sera complètement consommée et que les volumes des solutions aqueuses dans chaque compartiment de la pile restent constants.

Corrigé

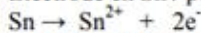
I-1



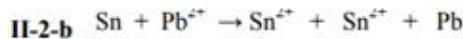
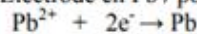
I-2 $E_1 = E_1^0 = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$ A.N: $E_1^0 = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$

II-1 $E_2 = V_b(\text{Sn}) - V_b(\text{Pb}) = -0,04\text{V}$ d'où $V_b(\text{Sn}) < V_b(\text{Pb})$
Electrode en Sn : pôle négatif et électrode en plomb : pôle positif.

II-2-a Electrode en Sn / pôle négatif/ oxydation



Electrode en Pb / pôle positif/ réduction



II-3 $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E_2^0 = -0,01\text{V}$

$$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + E_2^0$$

$$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$$

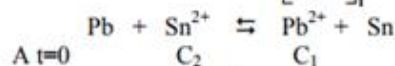
II-4-a Lorsque la pile ne fonctionne plus, l'intensité du courant électrique devient $I = 0$

$$E_3 = 0 = E_2^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} = -0,01 - 0,03 \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} \Rightarrow \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} = 0,464$$

$$\text{Ce qui donne } [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}{0,464} = \frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{0,464} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

II-4-b A l'instant $t = 0$, on a: $E_2 = -0,04\text{V}$

$$E_2 = -0,04\text{V} = E_2^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]_i}{[\text{Sn}^{2+}]_i} = -0,01 - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2} \Rightarrow \frac{[\text{Pb}^{2+}]_i}{[\text{Sn}^{2+}]_i} = \frac{C_1}{C_2} = 10$$



$$\text{A } t=0 \quad C_2 \quad C_1$$

$$\text{A } t_{\text{eq}} \quad C_2 + y = C_2' \quad C_1 - y = C_1'$$

$$* C_2 + C_1 = C_2' + C_1' = 7,5 \cdot 10^{-3} + 3,5 \cdot 10^{-3} = 11 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$* \frac{C_1}{C_2} = 10 \quad \text{les deux équations} \Rightarrow C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

II-4-c $\text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$

$$\text{A } t=0 \quad C_2 \quad C_1$$

$$\text{A } t_{\text{final}} \quad C_2 + y_f \quad C_1 - y_f$$

Lorsque la pile ne fonctionne plus: $C_1 - y_f = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Rightarrow y_f = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Masse du Pb déposé: $m_{\text{déposé}} = y_f \cdot V \cdot M_{\text{Pb}}$

A.N: $m_{\text{déposé}} = 6,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 \cdot 207 = 0,067\text{g}$

II-5 La pile est usée: $E = 0$

D'après la loi de modération un ajout d'une quantité d'ions Sn^{2+} à volume constant va faire déplacer le système chimique dans le sens qui consomme les ions Sn^{2+} ; par conséquent $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$ et $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$

Lame Pb : borne (-) et Lame Sn : borne (+)

$$\Rightarrow E_3 = V_D - V_G > 0 \text{ d'où } \text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$$



Ex. n°10 : (Contrôle 2014 Sciences)

Toutes les solutions sont prises à 25°C.

- 1) On réalise une pile électrochimique P_1 constituée par l'électrode normale à hydrogène placée à gauche et la demi-pile qui met en jeu le couple redox Pb^{2+}/Pb placée à droite. La concentration en ions plomb Pb^{2+} est $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin. Un voltmètre branché aux bornes de la pile indique une tension égale à $-0,13V$.

a – Donner le symbole de P_1 et compléter son schéma sur la figure 6 (à compléter et à remettre avec la copie)

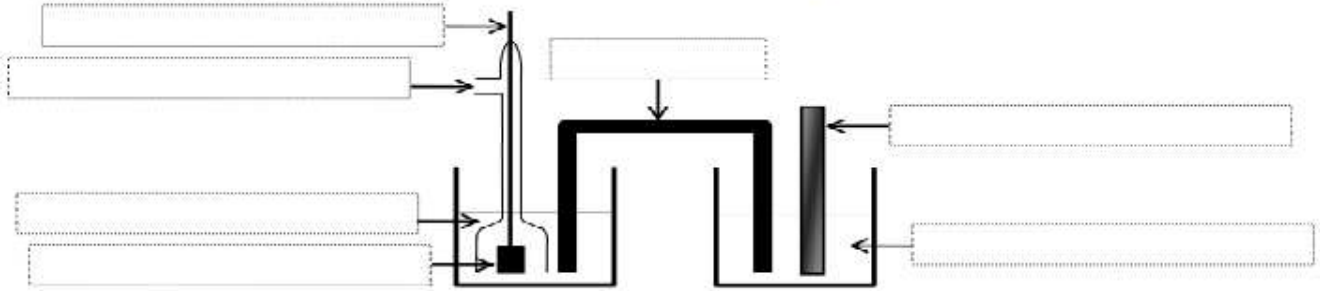


Figure 6

b – Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

c – Donner la définition du potentiel standard d'électrode d'un couple redox. Calculer celui du couple (Pb^{2+}/Pb) .

- 2) On réalise maintenant une pile P_2 , en associant les deux demi-piles formées par les couples redox Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn . P_2 est symbolisée par : $Sn | Sn^{2+}(C_2) || Pb^{2+}(C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}) | Pb$. La pile est associée en série avec un résistor, un ampèremètre et un interrupteur. On branche un voltmètre aux bornes de la pile et on ferme le circuit. Le potentiel standard d'électrode du couple (Sn^{2+}/Sn) est $E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0,14V$.

a – Déterminer la fem standard E_2^0 de la pile P_2 .

b – Calculer la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à P_2 .

c – Calculer la concentration C_2 sachant que la fem initiale de la pile P_2 est égale à $E_2 = 0,04V$.

d – Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément quand la pile débite du courant. En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.

e – Déterminer :

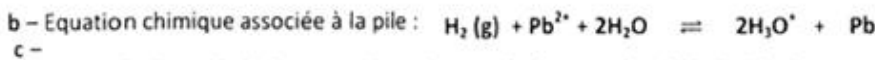
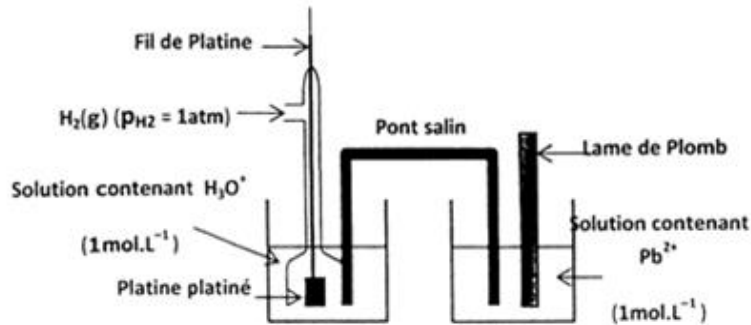
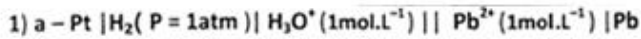
e-1- les concentrations molaires C'_1 et C'_2 , respectivement, des ions Pb^{2+} et Sn^{2+} lorsque la pile cesse de débiter, sachant que le volume de chacune des solutions contenues dans les deux compartiments de la pile est $V = 100 \text{ mL}$;

e-2- la variation de la masse de l'électrode de Pb sachant que la masse molaire du plomb est

$$M(Pb) = 207 \text{ g.mol}^{-1}.$$

On suppose que les électrodes utilisées ne disparaissent pas au cours du fonctionnement de la pile.

- 3) La pile P_2 étant usée, préciser, en le justifiant le compartiment dans lequel on doit ajouter une quantité suffisante d'ions Pb^{2+} ou Sn^{2+} afin d'inverser sa polarité.

Corrigé

c - Le potentiel standard d'un couple redox est la fem standard de la pile formée à gauche par l'électrode standard d'hydrogène et à droite par la demi-pile standard du couple considéré.

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

2) a - $E_2^0 = E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})}^0 - E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^0 = -0,13 + 0,14 = 0,01\text{V}$.

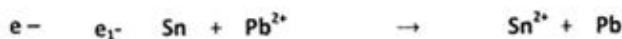
b - $K = 10^{\frac{E_2^0}{0,03}} = 10^{\frac{0,01}{0,03}} = 2,15$.

c - $E_2 = E_2^0 - 0,03 \log \left[\frac{\text{Sn}^{2+}}{\text{Pb}^{2+}} \right] = E_2^0 - 0,03 \log \frac{C_2}{C_1} \Rightarrow C_2 = C_1 \times 10^{\frac{E_2 - E_2^0}{0,03}} = 1 \times 10^{\frac{0,01 - 0,04}{0,03}} = 10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$.

d - $E_2 > 0$: la réaction directe de l'équation associée se produit



* C'est l'étain qui s'oxyde donc les électrons circulent dans le circuit extérieur de l'électrode d'étain vers l'électrode de plomb.



à t=0 $C_1\text{V}$ $C_2\text{V}$
à t_f $C_1'\text{V} = C_1\text{V} - x_f$ $C_2'\text{V} = C_2\text{V} + x_f$

Donc: $C_1' + C_2' = C_1 + C_2$. Or quand la pile ne débite plus: $K = \frac{C_2'}{C_1'}$.

$$C_1' + K C_1' = C_1 + C_2;$$

$$C_1' = \frac{C_1 + C_2}{1 + K} = \frac{1,1}{1 + 2,15} = 0,35 \text{mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad C_2' = K \cdot C_1' = 2,15 \times 0,35 = 0,75 \text{mol.L}^{-1}.$$

$$e_2 - n(\text{Pb}^{2+})_{\text{qui réagit}} = n(\text{Pb})_{\text{qui se forme}} = x_f$$

$$\Delta m = \Delta n \cdot M(\text{Pb}) = x_f \cdot M(\text{Pb}) = (C_1 - C_1') \cdot V \cdot M(\text{Pb}) = 0,65 \times 0,1 \times 207 = 13,455\text{g}$$

3) Inverser les polarité de la pile c'est-à-dire avoir $\pi > K$; $\pi = \left[\frac{\text{Sn}^{2+}}{\text{Pb}^{2+}} \right]$;

$[\text{Sn}^{2+}]$ augmente ou $[\text{Pb}^{2+}]$ diminue; on ajoute alors quelques gouttes de Sn²⁺ pour augmenter sa concentration et donc inverser la polarité de cette pile.

Ex. n°11 : (Bac Blanc)

On considère les couples redox suivants : Couple (1) : Al^{n+}/Al ; Couple (2) : In^{n+}/In ; Couple (3) : Au^{3+}/Au
 1/ A l'aide des couples (1) et (2) on réalise une pile (P_1) dont l'expression de la fem E_1 est donnée, à 25°C ,

par la relation $E_1 = E^\circ_1 - 0,02 \log \frac{[\text{Al}^{n+}]}{[\text{In}^{n+}]}$.

- Déterminer la valeur de n .
- Donner l'équation chimique associée à la pile (P_1).
- En déduire son symbole.
- Pour des concentrations $[\text{Al}^{n+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{In}^{n+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, la fem de cette pile vaut $0,37 \text{ V}$. Calculer la constante d'équilibre relative à l'équation associée à la pile.

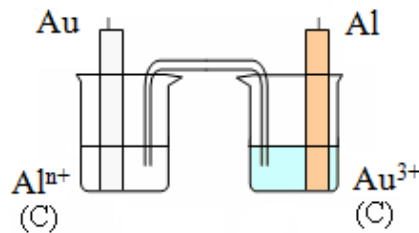
e) Après une certaine durée, la fem de cette pile prend la valeur $E'_1 = 0,33 \text{ V}$. Sachant que, les deux solutions renfermant des cations Al^{n+} et In^{n+} ont le même volume, calculer les concentrations molaires de ces cations à cet instant.

2/ On réalise maintenant une pile (P_2) symbolisée par : $\text{In}|\text{In}^{n+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Au}^{3+} (1 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Au}$

a) Sachant qu'une lame d'or (Au) n'est pas attaquée par une solution d'acide chlorhydrique alors qu'une lame d'indium (In) est attaquée par cette solution. Schématiser la pile (P_2) et préciser ses pôles.

- La pile (P_2) cesse de débiter un courant électrique quand $\frac{[\text{In}^{n+}]}{[\text{Au}^{3+}]} = 10^{136,5}$. Calculer sa fem initiale.

3/ On réalise le dispositif suivant :



- Ce dispositif est-il une pile ?
- Ce produit une réaction en circuit ouvert ?
- Si oui sous quelle forme est libérée l'énergie de la réaction ?

Corrigé

1/ a) D'après la loi de Nernst à 25°C, on a : $E_1 = E^\circ_1 - \frac{0,06}{n} \log \Pi$; or, on a : $E_1 = E^\circ_1 - 0,02 \log \frac{[Al^{n+}]}{[In^{n+}]}$; d'où : $n = 3$.

b) Comme l'expression de la fem de la pile (P₁) fait intervenir une fonction des concentrations $\Pi = \frac{[Al^{n+}]}{[In^{n+}]}$.

L'équation chimique associée à la pile (P₁) est donc : $Al + In^{3+} \rightleftharpoons Al^{3+} + In$;

c) Son symbole est : $Al|Al^{3+}(C_1)||In^{3+}(C_2)|In$.

d) $E_1 = E^\circ_1 - 0,02 \log \frac{[Al^{3+}]}{[In^{3+}]}$; on tire $E^\circ_1 = E_1 + 0,02 \log \frac{[Al^{3+}]}{[In^{3+}]}$;

Pour $[Al^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[In^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ on obtient : $E^\circ_1 = E_1 + 0,02 \log 0,01 = 0,37 - 0,04 = 0,33 \text{ V}$.

La constante d'équilibre relative à l'équation associée à la pile est : $K = 10^{\frac{E^\circ}{0,02}} = 10^{\frac{0,33}{0,02}} = 3,16 \cdot 10^{16}$.

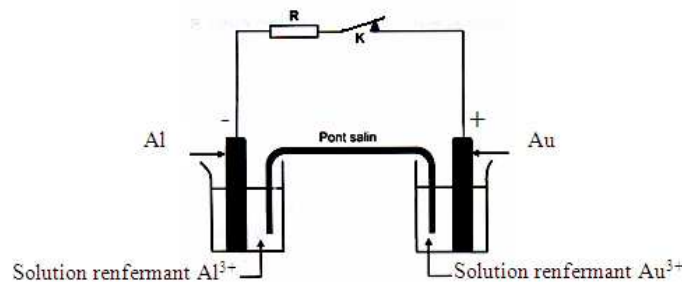
e) L'évolution de la pile est donnée par le tableau descriptif suivant :

Équation chimique		$Al + In^{3+} \rightleftharpoons Al^{3+} + In$			
État du système	Avanc.volum.	Concentrations (mol.L ⁻¹)			
Initial	0	-----	1,0	0,01	-----
Intermédiaire	y	-----	1,0 - y	0,01 + y	-----
Final	y _f	-----	1,0 - y _f	0,01 + y _f	-----

$E'_1 = E^\circ_1 - 0,02 \log \frac{[Al^{3+}]}{[In^{3+}]}$; soit $\log \frac{[Al^{3+}]}{[In^{3+}]} = \frac{E^\circ_1 - E'_1}{0,02} = \frac{0,33 - 0,33}{0,02} = 0$; d'où : $\frac{[Al^{3+}]}{[In^{3+}]} = 1$.

$\frac{[Al^{3+}]}{[In^{3+}]} = \frac{0,01 + y}{1,0 - y} = 1$ soit $y \approx \frac{0,99}{2} = 0,495 \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $[Al^{3+}] = 0,465 \text{ mol.L}^{-1}$; $[In^{3+}] = 0,545 \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ a) La lame d'or (Au) n'est pas attaquée par une solution d'acide chlorhydrique : l'or est plus oxydant que l'hydrogène. La lame d'indium (In) est attaquée par une solution d'acide chlorhydrique : l'indium est plus réducteur que l'hydrogène. Comme (P₂) est réalisée dans les conditions standards donc $\frac{[Au^{3+}]}{[In^{3+}]} = 1$, l'or Au est la borne positive de la pile et l'indium est sa borne négative.



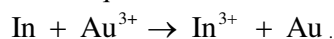
b) La pile s'arrêtera de débiter lorsque l'état d'équilibre du système sera atteint. Alors $\frac{[In^{3+}]}{[Au^{3+}]} = K = 10^{136,5}$.

La fem initiale de la pile est égale à sa fem standard car $\Pi = 1$. Donc $E_2 = E^\circ_2 = 0,02 \log K = 2,73 \text{ V}$.

3/ a) Il ne s'agit d'une pile car chaque métal n'est pas plongé dans la solution de son cation.

b) $E^\circ_{Au^{3+}/Au} - E^\circ_{In^{3+}/In} = (E^\circ_{Au^{3+}/Au} - E^\circ_{Al^{3+}/Al}) - (E^\circ_{In^{3+}/In} - E^\circ_{Al^{3+}/Al}) = E^\circ_2 - E^\circ_1 = 2,73 - 0,33 = 2,40 \text{ V} > 0$;

Au³⁺ est plus oxydant que In³⁺ et In est plus réducteur que Au ; donc la lame de In réagit avec Au³⁺ selon la réaction :



c) L'énergie libérée par contact direct entre In se transforme en énergie thermique.

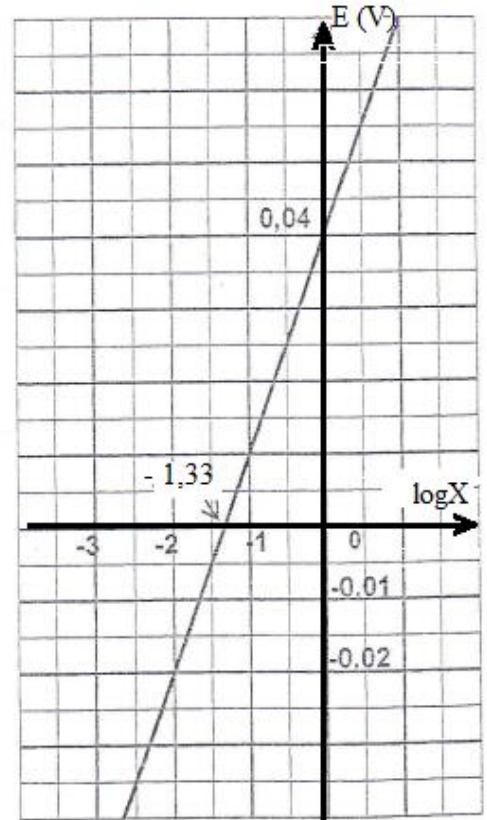
Remarque : dans une pile l'énergie libérée par la réaction qui se produit se transforme en énergie électrique et the

Ex. n°12 : (Concours réorientation 2016 Sousse)

On considère les piles (P_x) de symbole : $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+}(\text{C}_1) || \text{Pb}^{2+}(\text{C}_2 = X) | \text{Pb}$

On mesure la fem de la pile P_x en maintenant constante la concentration molaire des ions Sn^{2+}

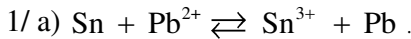
($[\text{Sn}^{2+}] = \text{C}_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et en faisant varier à chaque mesure la concentration des ions plomb Pb^{2+} ($[\text{Pb}^{2+}] = X \text{ mol.L}^{-1}$). Les résultats de mesure ont permis de tracer la courbe représentant la variation de la fem E en fonction de $\log X$.



- 1) a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile P_x .
b- Quel est le rôle du pont salin ? Peut-on le remplacer par un fil électrique ? justifier.
- 2) a- Déterminer graphiquement l'expression de la fem E en fonction de $\log X$.
b- Justifier théoriquement l'allure de la courbe.
c- Déterminer à partir du graphe :
* la fem standard E° de la pile.
* la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée.
- 3) On garde $\text{C}_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et on choisit $\text{C}_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
a- Déterminer graphiquement la valeur de la fem E de la pile.
b- En déduire l'équation de la réaction spontanée qui a lieu lorsque la pile débite dans un circuit extérieur.
c- Après une durée Δt la fem de la pile s'annule.
Déterminer la variation de la masse de l'électrode de Pb .
Les solutions des deux compartiments de la pile ont le même volume $V = 100 \text{ mL}$.

On donne : masse molaire atomique de plomb
 $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 4) On considère la pile de symbole : $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}) | \text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Pb}$
Sa fem $E = -0,13 \text{ V}$.
a- Schématiser la pile et préciser son rôle.
b- Déduire le potentiel standard du couple $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$.

Corrigé

b) Le pont salin permet de fermer le circuit, circuler les ions afin d'assurer la neutralité électrique des solutions.

On ne peut pas le remplacer par un fil conducteur car le fil conducteur ne permet pas le passage des ions.

Remarque : On peut remplacer le pont salin par une paroi poreuse.

2/ a) La courbe tracée est une droite affine d'équation : $E = a \log X + b$, avec b l'ordonnée à l'origine des abscisses et a le coefficient directeur. Graphiquement, on tire : $b = 0,04\text{V}$ et $a = \frac{-0,02 - 0,04}{-2 - 0} = 0,03\text{ V}$.

b) D'après la loi de Nernst à 25°C , on a :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = E^\circ - 0,03 \log \frac{10^{-1}}{X} = E^\circ + 0,03 + 0,03 \log X.$$

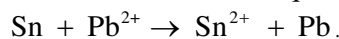
c) Par identification, on tire : $b = E^\circ + 0,03$; d'où : $E^\circ = b - 0,03 = 0,04 - 0,03 = 0,01\text{ V}$.

A l'équilibre dynamique : $E = 0$ et $X = X_{\text{éq}}$; D'après le graphe : $\log X_{\text{éq}} = -1,33$;

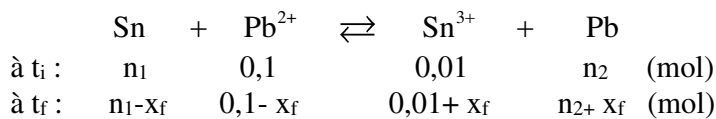
d'où : $X_{\text{éq}} = 10^{-1,33} = 0,0468\text{ mol.L}^{-1}$ et par suite : $K = \frac{10^{-1}}{0,0468} = 2,14$.

3/ a) Pour : $X = C_2 = 1\text{ mol.L}^{-1}$, $\log X = 0$ et par suite $E = 0,04\text{ V}$.

b) $E > 0$, donc il se produit spontanément la réaction directe lorsque la pile débite un courant électrique :



c)



$$K = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_f}{[\text{Pb}^{2+}]_f} = \frac{n(\text{Sn}^{2+})_f}{n(\text{Pb}^{2+})_f} ; \text{ d'où : } \frac{0,01 + x_f}{0,1 - x_f} = 2,14 \text{ et par suite : } x_f = 6,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où : $m(\text{Pb})_{\text{déposé}} = x_f \cdot M(\text{Pb}) = 6,50 \cdot 10^{-2} \times 207 = 13,4\text{ g}$.