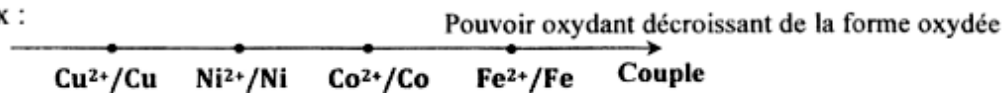


Exercice n°1

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 Fe²⁺/Fe placée à droite.
 La mesure de la fem de la pile (A) donne $E = -0,44$ 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 : $E^0 = 0,02$ 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 C₁ sans modifier la concentration C₂.
 Les mesures de E fournissent les valeurs consignées dans le tableau ci-contre.

Pile	B ₁	B ₂	B ₃
C ₁ (mol.L ⁻¹)	1,00
E (V)	0,02	0,00

 c₁ - Reproduire et compléter le tableau. Justifier la réponse.
 c₂ - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile B₃ lorsqu'elle débite du courant. La comparer à celle qui se produit spontanément dans B₁ et justifier la réponse.

Exercice n°2

A l'aide des couples Pb²⁺/Pb et Sn²⁺/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.

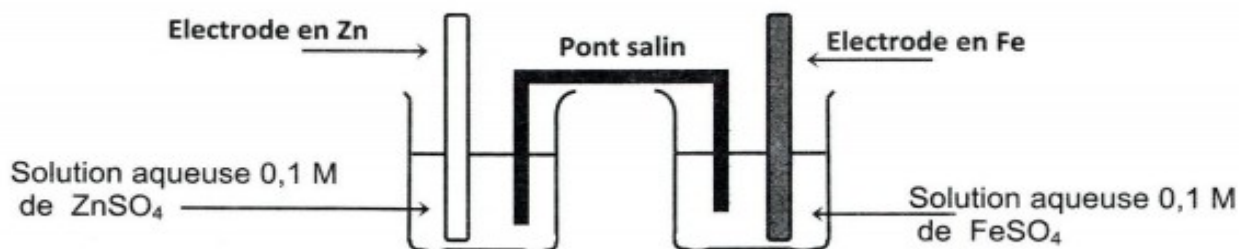


Figure 2

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**.

a₁ – Justifier que la valeur **0,32 V** représente la fem normale de cette pile.

b₁ – Déterminer la valeur de $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$.

Expérience 2 : on varie l'une des concentrations en Fe^{2+} ou en Zn^{2+} , par ajout du sel correspondant soit FeSO_4 ou ZnSO_4 , après homogénéisation la fem de la pile devient $E = 0,35 \text{ V}$.

a₂ – Préciser, en le justifiant, laquelle des concentrations $[\text{Fe}^{2+}]$ ou $[\text{Zn}^{2+}]$ a-t-on augmenté.

b₂ – 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.