

On appelle pile électrochimique tout dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une **réaction chimique spontanée**.

Une **demi-pile** est formée d'un conducteur électronique (métal) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).

1) La pile Daniell et les piles électrochimiques de type Daniell:

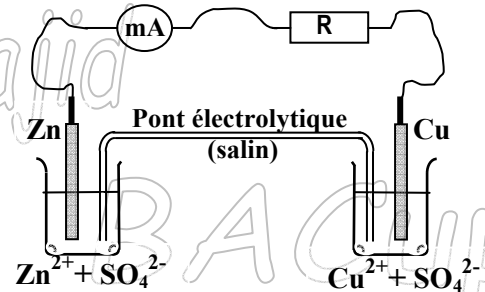
La pile Daniell est formée par les deux demi-piles associées respectivement aux couples redox : Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu .

Une **pile électrochimique de type Daniell** est formée par les deux demi-piles associées respectivement aux couples redox : M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 tel que M_1 et M_2 sont deux métaux.

Rôle du pont salin :

Le pont salin permet :

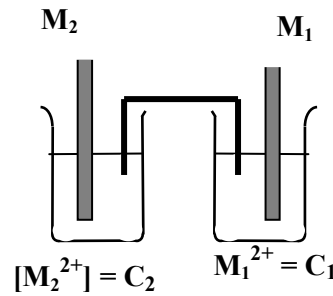
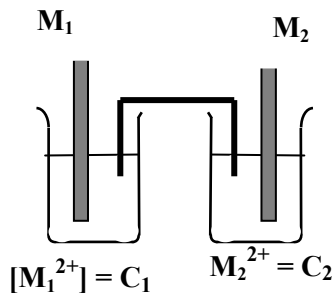
- De fermer le circuit lorsque la pile fonctionne
- De maintenir l'électroneutralité des deux solutions aqueuses dans les deux demi-piles.



2) Représentation d'une pile électrochimique:

Une pile électrochimique peut être représentée ; soit par son **schéma** ; soit par son **symbole** ; soit par sa **réaction associée** : A une pile, on peut associer **deux schémas, deux symboles et deux réactions** selon qu'on met à gauche le couple M_1^{n+}/M_1 ou M_2^{n+}/M_2 .

a) Schéma

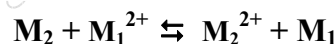
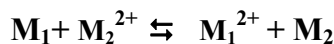


b) Symbole



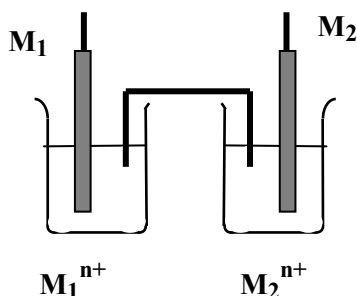
c) Equation de la réaction associée à la pile :

Elle est écrite de sorte que chaque réducteur doit être du même côté (droite ou gauche) dans l'équation chimique et dans la représentation de la pile.

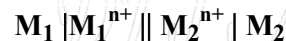


Généralisation :

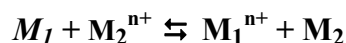
Schéma d'une pile



Symbole correspondant



Réaction associée



3) La force électromotrice d'une pile : E

3-1) Définition :

La force électromotrice (E) d'une pile est la différence de potentiel entre la borne droite et la borne gauche lorsqu'elle ne débite pas (en circuit ouvert : $i = 0$)

$$E = V_{b.D} - V_{b.G} \quad \left\{ \begin{array}{l} V_{b.D} \text{ est le potentiel électrique de la borne droite} \\ V_{b.G} \text{ est le potentiel électrique de la borne gauche} \end{array} \right.$$

3-2) La variation de la fem d'une pile avec les concentrations

A une température donnée pour toute pile formée par les couples redox $M_1^{n+} | M_1$ et $M_2^{n+} | M_2$ l'expression de la fem E d'une pile électrochimique est donnée par la formule de Nernst : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log(\pi)$ à la température 25°C.

E° : est la fem standard de la pile (fem lorsque $\pi = 1$)

n : nombre d'électrons qui apparaît dans les équations formelles des couples redox mis en jeu permettant d'écrire l'équation chimique associée à la pile.

π : Est la fonction des concentrations relative à la réaction associée à la pile.

3-3) Prédiction du sens d'évolution spontanée :

Soit la pile définie par la réaction associée : $M_1 + M_2^{n+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_2$

Pour prévoir le sens d'évolution spontanée on se base sur le signe de la fem..

a) Si $E > 0$: La réaction spontanée est la réaction directe de la réaction associée : $M_1 + M_2^{n+} \longrightarrow M_1^{n+} + M_2$

La lame M_1 est la borne **positive** et il est le siège d'une **oxydation** : $M_1 \longrightarrow M_1^{n+} + n.e$

La lame M_2 est la borne **négative** et il est le siège d'une **réduction** : $M_2^{n+} + n.e \longrightarrow M_2$

b) Si $E < 0$: La réaction spontanée est la réaction **inverse** de la réaction associée : $M_2 + M_1^{n+} \longrightarrow M_2^{n+} + M_1$

La lame M_1 est la borne **négative** et il est le siège d'une **réduction** : $M_1^{n+} + n.e \longrightarrow M_1$

La lame M_2 est la borne **positive** et il est le siège d'une **oxydation** : $M_2 \longrightarrow M_2^{n+} + n.e$

Remarque : On peut aussi comparer π à K

3-4) Relation entre E° et la constante d'équilibre K relative à la réaction associée :

Soit la pile symbolisée par : $M_1 | M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$

Lorsque cette pile fonctionne la fonction des concentrations π relative à la réaction associée à cette pile évolue vers la valeur de la constante d'équilibre K .

Quand l'équilibre chimique est atteint la pile s'arrête, aucun transfert d'électrons entre les réactifs ne se produit et le courant s'annule : **La fem s'annule également et la pile est dite usée.**

A l'équilibre dynamique : $\pi = K$ et $E = 0$; d'où : $0 = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log K \Rightarrow \frac{0,06}{n} \log K = E^\circ \Rightarrow \log K = \frac{n.E^\circ}{0,06}$ soit $K = 10^{\frac{n.E^\circ}{0,06}}$

3-5) Comparaison des forces de deux couples redox Ox_i/Red_i d'après la valeur de la fem standard E° de la pile correspondante.

La relation entre E° et K permet de comparer la force de deux couples redox M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2

Soit la pile définie par la réaction associée : $M_1 + M_2^{n+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_2$

La constante d'équilibre de cette réaction est $K = \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$

Si $E^\circ > 0 \Rightarrow K > 1$: Alors M_2^{n+} est un **oxydant plus fort** que M_1^{n+} et M_1 est un **réducteur plus fort** que M_2 .

Si $E^\circ < 0 \Rightarrow K < 1$: Alors M_2^{n+} est un **oxydant plus faible** que M_1^{n+} et M_1 est un **réducteur plus faible** que M_2 .

Remarque

Si on permute les deux demi-piles :

L'équation de la réaction associée

Le symbole de la pile

Les polarités des bornes de la pile

L'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile lorsqu'elle fonctionne

Schéma de la pile

Signe de la fem de la pile

4) Potentiel standard d'électrode d'un couple redox : *Choix d'une référence pour les couples redox*

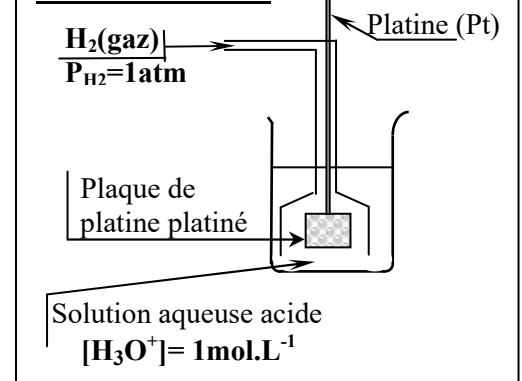
4-1) L'Electrode Normale à Hydrogène

Au couple redox $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{gaz})$ correspond une demi-pile à hydrogène qu'on appelle "électrode à hydrogène".

L'électrode normale à hydrogène (notée E.N.H) est la demi-pile associée couple redox $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{gaz})$ dans les conditions suivantes appelées conditions standards :

La pression du gaz du dihydrogène est $P_{\text{H}} = 1 \text{ atm}$; la température est 25°C et la concentration des ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Schéma de l'E.N.H



4-2) Définition du potentiel standard d'électrode d'un couple redox.

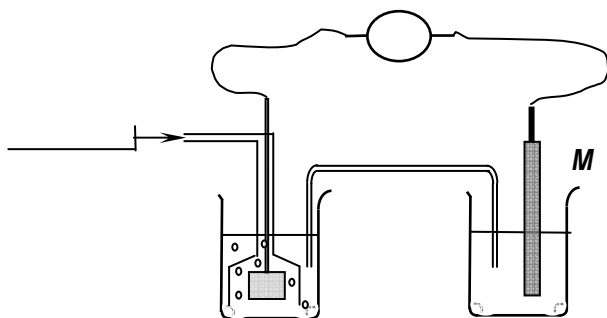
Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox noté $E^\circ_{\text{M}^{\text{n+}}|\text{M}}$ ou E°_i est par définition la fem standard de la pile formée par

l'Electrode Normale à Hydrogène (E.N.H.) placée à gauche et la demi-pile constituée par le couple $\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}$ placée à droite lorsque $[\text{M}^{\text{n+}}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarque : Détermination de la fem standard de la pile : $\text{M}_1 | \text{M}_1^{\text{n+}} || \text{M}_2^{\text{n+}} | \text{M}_2$

$$E^\circ_{(\text{pile})} = E^\circ_{\text{D}} - E^\circ_{\text{G}} = E^\circ_{\text{M}^{\text{n+}}|\text{M}} - E^\circ_{\text{H}^+\text{O}|\text{H}_2}$$

4-3) Mesure du potentiel standard d'électrode d'un couple redox : $\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}$



a- Symbole :



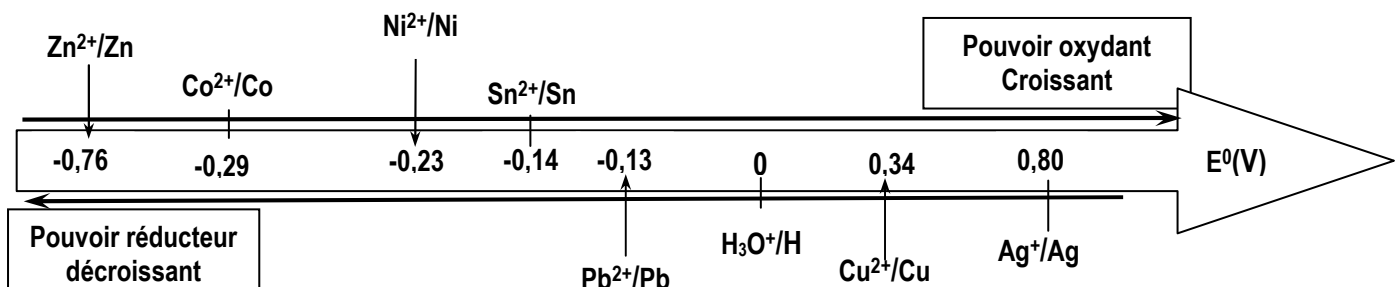
b- L'équation chimique associée est :



4-4 Classification électrochimique des couples redox :

Plus le potentiel standard d'un couple redox est élevé plus le pouvoir oxydant de sa forme oxydée est grande :

Dans ce tableau on a placé par ordre croissant les potentiels standards d'électrodes usuelles



Exercice N°1

On considère l'équilibre : $\text{Ni} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Co}$

Caractérisé par la constante d'équilibre $K = 10^{-2}$.

1°/ Comparer les pouvoirs réducteurs des couples redox mis en jeu.

2°/ On réalise la pile associée à la réaction précédente avec $[\text{Co}^{2+}]_i = [\text{Ni}^{2+}]_i = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Donner le schéma de cette pile.

b- Ecrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite. Justifier.

c- Sachant que la valeur absolue de la fem initiale de cette pile est $|E| = 0,03\text{V}$ Donner la valeur algébrique du potentiel électrique $V_{b,\text{Ni}}$ de la borne du nickel ; sachant que $V_{b,\text{Co}} = -0,25\text{V}$.

d- Dite comment varie-t-il les concentrations $[\text{Co}^{2+}]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$ dans chaque compartiment de la pile lorsqu'elle fonctionne.

e- En déduire le sens du déplacement des ions K^+ et Cl^- qui forment le pont électrolytique lorsque la pile fonctionne.

Exercice N°2

On considère la pile symbolisée par :

$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) // \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) / \text{Fe}$.

1°/ Faire le schéma de la pile.

2°/ Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

3°/ La mesure de la force électromotrice (fem) donne $E = -0,78\text{V}$.

a- Préciser le sens de courant électrique et celui de mouvement des électrons dans le circuit extérieur.

b- Déduire l'équation de la réaction chimique spontanée lorsque la pile débite dans un circuit extérieur.

Exercice N°3

La fem normale de la pile P_1 symbolisée par

$\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (0,01 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Pb}$ est $E^0 = 0,01\text{V}$

1°/ Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile et calculer la valeur de sa constante d'équilibre K.

2°/ Comparer les pouvoirs oxydant et réducteur des deux couples mis en jeu.

3°/ Calculer la f.é.m initiale E_i de la pile

4°/ Déterminer :

a- La polarité de la pile.

b- La réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite un courant.

5°/ Faire un schéma de la pile en indiquant le sens du courant à l'extérieur de la pile et le sens de déplacement des ions K^+ et Cl^- qui forment le pont électrolytique lorsque la pile fonctionne.

6°/ Calculer les concentrations molaires quand la pile ne débite plus de courant électrique dans le circuit extérieur. On suppose que les solutions, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume.

7°/ On considère la pile P_2 symbolisée par $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+} (0,01 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Pb}$.

Déterminer La réaction spontanée qui se produit lorsque la pile débite un courant. Conclure.

8°/ Que se passe-t-il si lorsque l'équilibre de la pile P_1 est atteint, on ajoute à la demi-pile droite une petite quantité d'une solution concentrée de (HCl).

On suppose que les volumes des solutions restent constants.

Exercice N°4

On donne le schéma ci-contre d'une pile :

1°/ Quel est le rôle du pont salin ?

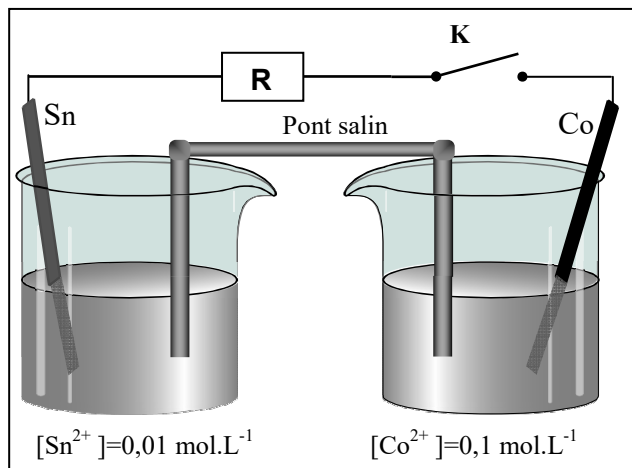
2°/ Donner le symbole de la pile schématisée ci-contre.

3°/ Ecrire l'équation associée à cette pile.

4°/ Ecrire l'expression de la fem de la pile en fonction de E^0 fem normale de la pile et π fonction des concentrations.

5°/ Sachant que $E^0(\text{S}_n^{2+}/\text{S}_n) = -0,14\text{V}$ et $E^0(\text{C}_o^{2+}/\text{C}_o) = -0,28\text{V}$; calculer la fem de la pile.

6°/ En fermant l'interrupteur K, dans quel sens évolue spontanément la réaction chimique dans la pile ?



Exercice N°5

On réalise la pile symbolisée par : $\text{Pt} / \text{H}_2 (1\text{atm}) / \text{H}^+ (1\text{mol L}^{-1}) // \text{Pb}^{2+} (1\text{mol L}^{-1}) / \text{Pb}$.

La fem de cette pile est $E = -0,13\text{V}$.

1°/ Faire un schéma avec toutes les précisions nécessaires de la pile P.

2°/ Préciser le sens de circulation d'électrons dans le circuit extérieur. Déduire les équations des deux demi-réactions puis écrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans la pile.

3°/ Que représente la fem de cette pile ?

Exercice N°6

On réalise la pile (P) symbolisée par : $\text{Pb} / \text{Pb}^{2+} (0,1\text{mol.L}^{-1}) // \text{Cu}^{2+} (1\text{mol.L}^{-1}) / \text{Cu}$.

1°/

a- Représenter le schéma de la pile (P).

b- Écrire son équation chimique associée.

2°/ Sachant que la fem de la pile est $E = 0,5\text{V}$.

a- Écrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile (P).

b- Déterminer la fem normale E^0 de la pile.

c- Sachant que $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$, Calculer le potentiel normal (ou standard) du couple Pb^{2+}/Pb .

d- Décrire, en le justifiant, ce qui se passe si on plonge :

➤ Une lame de cuivre dans une solution diluée d'acide chlorhydrique.

➤ Une lame de plomb dans une solution diluée d'acide chlorhydrique. On donne $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$.

Exercice N°7

On considère la pile symbolisée par $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (1\text{mol.L}^{-1}) // \text{Fe}^{2+} (1\text{mol.L}^{-1}) / \text{Fe}$

1°/ Écrire l'équation chimique associée à cette pile.

2°/ La mesure de la force électromotrice donne $E = -0,04\text{V}$.

a- Faire un schéma de la pile sur lequel on précisera le sens du courant électrique et celui du mouvement des électrons dans le circuit extérieur.

b- Calculer la constante d'équilibre K relative à l'équation de la réaction chimique associée à cette pile. Comparer le pouvoir réducteur des couples redox $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ et $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

c- Écrire l'équation de la réaction chimique spontanée lorsque la pile débite du courant électrique dans un circuit extérieur.

d- Calculer les concentrations atteintes par Cd^{2+} et Fe^{2+} lorsque la pile cesse de débiter du courant électrique.

On supposera que les volumes des solutions de droite et de gauche restent constants et égaux.

Exercices de synthèse

Exercice N°1

On réalise la pile de symbole : $\text{Pt} / \text{H}_2 (P = 1\text{Atm}) / \text{H}_3\text{O}^+ (1\text{mol.L}^{-1}) // \text{Sn}^{2+} (1\text{mol.L}^{-1}) / \text{Sn}$

La fem de cette pile est : $E_1 = -0,04\text{V}$.

1°/

a- Faire un schéma annoté de cette pile en précisant ses polarités.

b-

b₁ – Définir le potentiel standard d'un couple redox. Déduire le potentiel standard du couple $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$.

b₂ – Citer deux applications pratiques de cette pile.

c – Écrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite un courant.

d – Comparer les pouvoirs réducteurs et oxydants des couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ et Sn^{2+}/Sn

2°/ Le couple $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ est utilisé dans la pile de symbole :

$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (c_1 = 0,01\text{mol.L}^{-1}) // \text{Pb}^{2+} (c_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}) / \text{Pb}$

Le pont électrolytique de cette pile est constitué d'une solution gélifiée de chlorure de potassium ($\text{K}^+ \text{Cl}^-$). La valeur de la fem de cette est $E_2 = -0,04\text{V}$.

a – Préciser le rôle du pont salin.

b – La valeur de la fem standard de cette pile est : $E^0 = -0,01\text{V}$.

Déduire la valeur du potentiel standard du couple Pb^{2+}/Pb .

c – Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette pile.

3°/

a- Écrire l'équation de la réaction spontanée qui se déroule dans la pile lorsqu'elle débite un courant.

b- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction en fonction de l'avancement molaire x .

c- Calculer l'avancement final x_f .

d- Calculer $[Sn^{2+}]$ et $[Pb^{2+}]$ lorsque la pile est totalement utilisée sachant que les deux solutions ont le même volume V .

4°/ Le système étant en équilibre dynamique, on dissout quelques cristaux de sulfate de plomb ($Pb^{2+} + SO_4^{2-}$) dans le compartiment de plomb (sans variation de volume).

Déterminer le sens d'évolution spontané du système. Déduire les polarités de la pile.

Exercice N°2

On considère les couples redox suivants:

Couple (1): Pb^{2+}/Pb $E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 V$; **Couple (2):** M_1^{2+}/M_1 et **Couple (3):** M_2^{2+}/M_2

Tels que M_1 et M_2 sont deux métaux inconnus.

1°/ A l'aide des couples (1) et (2) on réalise la pile P_1 dont l'expression de sa fem E_1 est donnée par la relation $E_1 = E^\circ_1 - 0,03 \log ([Pb^{2+}]/[M_1^{2+}])$

a- Donner l'équation chimique associée à la pile P_1 . En déduire son symbole.

b- La fem de cette pile vaut $0,05 V$ quand $[Pb^{2+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$ et $[M_1^{2+}] = 1 mol.L^{-1}$.

Calculer la valeur du potentiel normal du couple M_1^{2+}/M_1 et celle de la constante d'équilibre relative à la réaction spontanée.

c- Après une durée suffisamment longue, la fem. de cette pile prend la valeur $E'_1 = 0,035V$.

Calculer les concentrations molaires $[Pb^{2+}]$ et $[M_1^{2+}]$ à cet instant.

On suppose que les solutions, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume.

2°/ On réalise maintenant la pile P_2 symbolisée par : $M_1 / M_1^{2+} (1 mol.L^{-1}) // M_2^{2+} (1 mol.L^{-1}) / M_2$

a- Sachant qu'une lame du métal M_2 n'est pas attaquée par une solution d'acide chlorhydrique. Schématiser la pile P_2 et préciser ses pôles.

b- La pile P_2 cesse de débiter un courant quand $[M_1^{2+}] / [M_2^{2+}] = 10^{16}$. Calculer sa fem initiale.

Exercice N°3 (Bac sc-exp _ Juin 2016 _SP)

Exercice 2 : (5 points)

Dans tout l'exercice, on suppose que le volume de la solution contenue dans chaque compartiment de la pile reste constant et qu'aucune des deux électrodes ne disparaît complètement durant le fonctionnement de la pile. A $25^\circ C$, on réalise une pile électrochimique P_1 symbolisée par : $Ni | Ni^{2+} (C_1) || Co^{2+} (C_2) | Co$.

1- Ecrire l'équation chimique associée à la pile P_1 .

2- Après une durée de fonctionnement de la pile P_1 , on constate qu'il y a formation d'un dépôt de nickel sur la lame de nickel.

a) Ecrire, en justifiant la réponse, l'équation de la réaction qui se produit spontanément dans P_1 lorsque celle-ci débite du courant électrique.

b) Préciser, en le justifiant, le signe de la fem initiale E_i de la pile P_1 .

3- Exprimer la force électromotrice initiale E_i de P_1 en fonction de sa force électromotrice standard E_0 et des concentrations C_1 et C_2 .

4- Pour des concentrations $C_1 = 1 mol.L^{-1}$ et $C_2 = 0,1 mol.L^{-1}$, la fem initiale de P_1 vaut $E_i = -0,05 V$.

a) Déterminer la valeur de la fem standard E_0 de la pile P_1 ainsi que celle de la constante d'équilibre K de la réaction qui lui est associée.

b) Déterminer les concentrations C'_1 et C'_2 respectivement des ions Ni^{2+} et Co^{2+} lorsque P_1 ne débite plus de courant électrique.

c) On ajoute une petite quantité de cristaux de sulfate de cobalt $CoSO_4$ dans le compartiment de droite de la pile P_1 .

c1- Dire, en le justifiant, dans quel sens évolue le système.

c2- Préciser alors la polarité des électrodes de la pile.

5- On réalise une pile électrochimique P_2 constituée par l'électrode normale à hydrogène ENH placée à gauche et la demi-pile qui met en jeu le couple redox Co^{2+}/Co dans les conditions standard, placée à droite. Les deux compartiments sont reliés par un pont salin. La valeur initiale de la fem de cette pile est $E_2 = -0,28 V$.

a) Schématiser la pile P_2 réalisée avec toutes les précisions nécessaires.

b) Définir le potentiel standard d'un couple redox.

c) Déterminer la valeur du potentiel standard du couple Co^{2+}/Co . Déduire celle du couple Ni^{2+}/Ni .

Exercice N°4 (Bac sc-exp _Juin 2015 _SP)

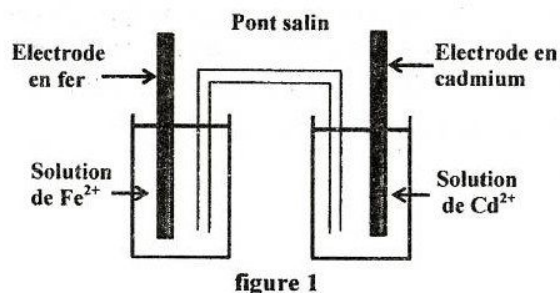
Exercice 2 (4,5 points)

On suppose que les volumes des deux solutions contenues dans les deux compartiments de la pile sont égaux et restent constants au cours de son fonctionnement.

A 25°C, on réalise la pile électrochimique (P) formée par les deux couples redox Fe^{2+}/Fe et Cd^{2+}/Cd , dont le schéma est donné par la figure 1 et telles que les concentrations $[\text{Fe}^{2+}] = C$ et $[\text{Cd}^{2+}] = C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1 - a- Donner le symbole de la pile (P).

b- Ecrire l'équation de la réaction associée à la pile (P).



2- On maintient la valeur de la concentration des ions Cd^{2+} constante et égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour différentes valeurs de la concentration C en ions Fe^{2+} , on mesure à l'aide d'un voltmètre la fem initiale E de la pile (P) réalisée. Les valeurs de E sont consignées dans le tableau ci-contre :

Pile (P)	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)
C (mol.L ⁻¹)	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³
E (V)	0,01	0,04	0,10

a- Ecrire l'expression de la fem E de la pile en fonction des concentrations en ions Cd^{2+} , C et de la fem standard E° de la pile.

b- A partir du tableau, montrer que la valeur de la fem standard de la pile (P) est $E^\circ = 0,04 \text{ V}$.

c- Comparer les pouvoirs réducteurs des couples redox mis en jeu.

3- Avec la pile (P₃), on réalise le circuit électrique comportant un ampèremètre A, un voltmètre V, un résistor R et deux interrupteurs K₁ et K₂ dont le schéma est donné par la figure 2. On maintient la concentration des ions Cd^{2+} constante et égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

a- L'interrupteur K₂ étant ouvert, on ferme K₁ ; calculer la valeur de la fem initiale E₃ indiquée par le voltmètre et en déduire la polarité de la pile (P₃).

b- A l'instant $t = 0$, on ferme aussi K₂.

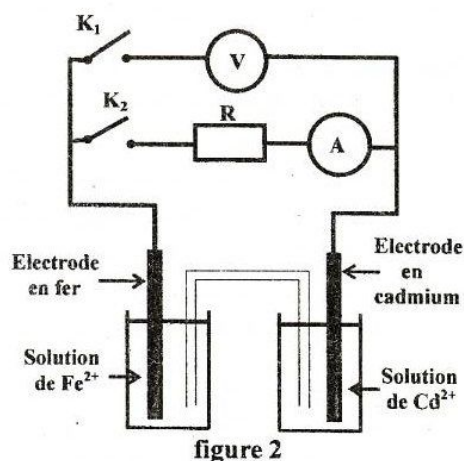
b₁- Préciser le sens de déplacement des électrons dans le circuit électrique extérieur à la pile.

b₂- Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit spontanément.

4- Après une durée suffisante de fonctionnement de la pile (P₃), l'ampèremètre indique une intensité nulle. Les concentrations des ions Cd^{2+} et Fe^{2+} prennent, respectivement, les valeurs C₁ et C₂ et aucune des électrodes n'est complètement consommée.

a- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.

b- Calculer C₁ et C₂.



Exercice N°5 (Bac sc- exp _Juin 2014 _SP)

Exercice 2 (4 points)

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 : $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} (C_1) \parallel \text{Fe}^{2+} (C_2) \mid \text{Fe}$.

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 $C_1 = 10 C_2$, 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 Cd^{2+}/Cd , sachant que celui du couple Fe^{2+}/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 $C_{01} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ 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).

Exercice N°6 (Bac sc-exp_ Juin 2013 _SP)

EXERCICE 2 (4 points)

A 25°C , on réalise une pile électrochimique (P) de symbole $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(C_1)||\text{Ni}^{2+}(C_2)|\text{Ni}$.

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

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

- 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

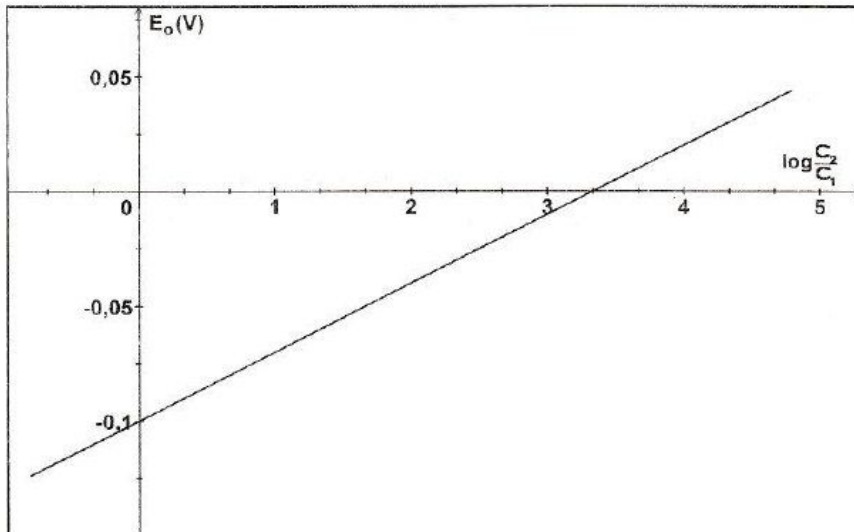


Fig.2

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

- 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.

Les piles alcalines

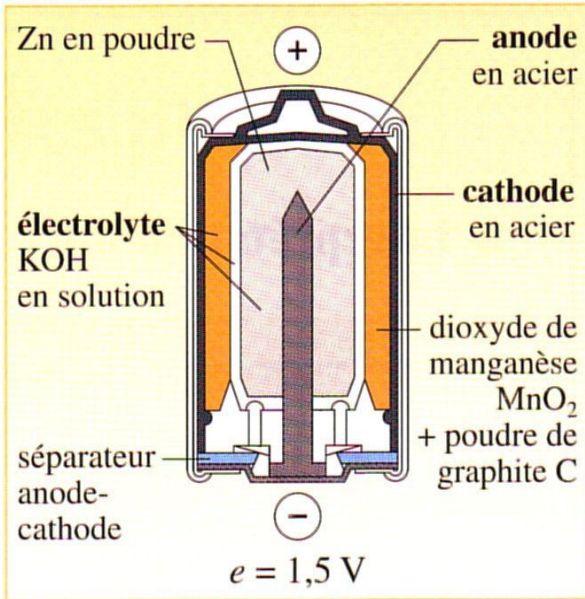
Dans la pile alcaline, l'électrolyte utilisé est l'hydroxyde de potassium **KOH** gélifié pour éviter son écoulement : **la pile est dite sèche.**

Le potassium est un alcalin (1^{ère} colonne du tableau périodique) d'où le nom de pile **alcaline.**

Cet électrolyte (**KOH**) est un meilleur conducteur et la résistance interne des piles alcalines est plus faible que les salines, elles fonctionnent plus longtemps.

1- Pile alcaline à oxyde de manganèse

1-1 Description :



La pile comporte **deux compartiments** séparés par une feuille en fibre plastique imbibée de **KOH** : Ce fibre joue le rôle du **jonction électriques**

Anode	réducteur	Poudre de Zinc
	collecteur	Tige métallique
Cathode	oxydant	dioxyde de manganèse MnO₂ et la graphite en poudre
	collecteur	Récepteur en acier
Electrolyte		Solution l'hydroxyde de potassium KOH
milieu		Basique

1-2 Principe de fonctionnement d'une pile alcaline.

a- Les couples mis en jeu sont : $Zn(OH)_4^{2-} / Zn$ et $MnO_2 / MnO(OH)$, Donner le symbole de cette pile.

.....

.....

b- Le **compartiment anodique** (L'anode : \ominus) siège d'une **Oxydation** contient le zinc **Zn** en poudre avec **KOH** dans le quel plonge un clou d'acier qui forme l'électrode négatif : Ecrire l'équation formelle de l'oxydation de **Zn**.

.....

.....

c- Le **compartiment cathodique** (la cathode: \oplus) siège d'une **réduction** contient le dioxyde de manganèse **MnO₂** et la graphite en poudre. : Ecrire l'équation formelle de la réduction de dioxyde de manganèse :

.....

.....

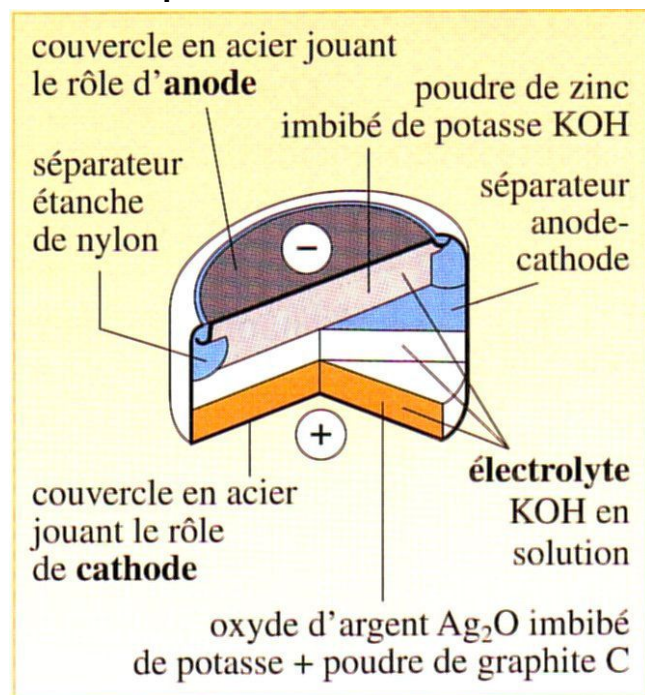
d- En déduire que l'équation de la réaction au sein de la pile :

.....

.....

2- Pile alcaline à oxyde d'argent : Mg_2O

2-1 Description :



L'anode : Plaque de Zn en contact direct avec la solution d'électrolyte KOH gélifié.
La cathode : Tige en argent, en contact direct avec l'oxyde d'argent Mg_2O et du graphite en poudre

2-2 Principe de fonctionnement d'une pile alcaline à oxyde d'argent

a- Les couples mis en jeu sont : $Zn(OH)_4^{2-} / Zn$ et Mg_2O / Ag , Donner le symbole de cette pile.

.....

.....

b- Le **compartiment anodique** (L'anode : \ominus) siège d'une **Oxydation** contient le zinc Zn en poudre avec KOH dans le quel plonge un clou d'acier qui forme l'électrode négatif : Ecrire l'équation formelle de l'oxydation de Zn.

.....

.....

c- Le **compartiment cathodique** (la cathode: \oplus) siège d'une **réduction** contient le dioxyde d'argent Ag_2O et du graphite en poudre. : Ecrire l'équation formelle de la réduction de dioxyde d'argent :

.....

.....

d - En déduire que l'équation de la réaction au sein de la pile :

.....

.....

3- Pile alcaline à oxyde de mercure : HgO/Hg Même principe que la pile à d'argent

Anode	réducteur	Poudre de Zinc
	collecteur	Tige métallique
Cathode	oxydant	dioxyde de et la graphite en poudre
	collecteur	Réceptacle en acier
Electrolyte		Solution l'hydroxyde de potassium KOH
milieu		Basique

3-2 Principe de fonctionnement d'une pile alcaline à oxyde de mercure.

a- Les couples mis en jeu sont : $Zn(OH)_4^{2-} / Zn$ et HgO / Hg , Donner le symbole de cette pile.

b- Le **compartiment anodique** (L'anode : \ominus) siège d'une **Oxydation** contient le zinc Zn en poudre avec KOH dans le quel plonge un clou d'acier qui forme l'électrode négatif : Ecrire l'équation formelle de l'oxydation de Zn.

c- Le **compartiment cathodique** (la cathode: \oplus) siège d'une **réduction** contient le dioxyde d'argent HgO et du graphite en poudre. : Ecrire l'équation formelle de la réduction de dioxyde d'argent :

c- En déduire que l'équation de la réaction au sein de la pile :