

EX 07

Les piles

Couples OX/RED		Potentiel normal (V)
Pouvoir oxydant croissant ↑	Au ³⁺ / Au	1,50
	Pt ²⁺ / Pt	1,00
	Hg ²⁺ / Hg	0,85
	Ag ⁺ / Ag	0,80
	Cu ²⁺ / Cu	0,34
	H⁺ / H₂	0
	Pb ²⁺ / Pb	- 0,13
	Sn ²⁺ / Sn	- 0,14
	Ni ²⁺ / Ni	- 0,23
	Fe ²⁺ / Fe	- 0,44
	Zn ²⁺ / Zn	- 0,76
	Al ³⁺ / Al	- 1,66
	Mg ²⁺ / Mg	- 2,37
	Na ⁺ / Na	- 2,71
	Li ⁺ / Li	- 3,04
	Pouvoir réducteur croissant ↓	

Quelques relations

$$\log 10^a = a$$

$$\log a - \log b = \log \frac{a}{b}$$

$$\log \frac{1}{a} = \log 1 - \log a = -\log a$$

Relation de Nernst :**potentiel d'électrode**

Si la demi-équation du couple est :



$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Si red est un métal :

$$[\text{Red}] = 1$$

L'intensité I du courant électrique débité par une pile est

$$\text{définie par : } I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n_{e^-} \times F}{\Delta t}$$

$$F = 9,6 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Relation de Nernst :**potentiel d'électrode**

Si la demi-équation du couple est :

$$a \text{ Ox} + b \text{ H}^+ + n e^- = c \text{ Red} + d \text{ H}_2\text{O}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a \times [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^c}$$

D'autres couples OX/RED

Mn ³⁺ /Mn ²⁺	I ₂ /I ⁻	C ₂ H ₄ O/C ₂ H ₆ O	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	PbO ₂ /Pb ²⁺	Cl ₂ /Cl ⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻
------------------------------------	--------------------------------	---	--	------------------------------------	----------------------------------	--

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹)

Cu	N	Al	O	Ag	S	Zn
63,5	14,0	27,0	16,0	108,0	32,1	65,4

EX1

- Ecrire les équations des réactions dans les cas suivants

Cas (1) : Lorsque l'on met en présence des ions manganèse Mn³⁺ et des ions iodure I⁻, on observe l'apparition d'une couleur brune caractéristique de la présence de diiode.

Cas (2) : Lors de la première guerre mondiale, des cagoules de toile imbibée de thiosulfate de sodium (S₂O₃²⁻, Na⁺) servaient à détruire le **dichlore** des gaz de combat ; le dichlore est mortel par inhalation

Cas (3) : Lors d'un contrôle d'alcoolémie, le conducteur souffle dans un tube contenant des ions dichromate Cr₂O₇²⁻ de couleur rouge-orange. Si l'air expiré contient de l'éthanol C₂H₆O, il y a une réaction chimique : les ions dichromate réagissent avec l'éthanol et se transforment en ions chrome Cr³⁺, de couleur verte

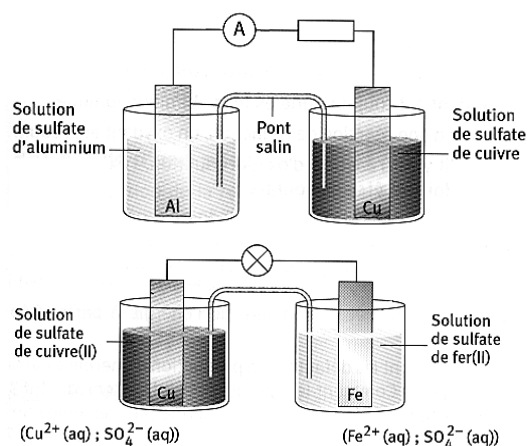
Cas (4) : Un bécher contient une solution de nitrate d'argent auquel on ajoute une solution de nitrate de cuivre. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre et un fil d'argent bien décapés.

EX2

1) Ecrire l'équation d'oxydoréduction modélisant le fonctionnement d'une pile plomb-argent.

2) Faire un schéma de la pile en indiquant les polarités de la pile ainsi que le déplacement des porteurs de charge.

EX3



Pour chacune des piles ci-dessus:

1) Calculer les potentiels d'électrodes sachant que les concentrations des ions est de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; En déduire la fem de la pile et la polarité de la pile

2) Indiquer:

- les réactions aux électrodes
- l'équation de la réaction d'oxydoréduction se produisant lors du fonctionnement de la pile
- le sens de déplacement des électrons et du courant électrique
- les positions de la cathode et de l'anode
- l'évolution des concentrations des électrolytes, ainsi que l'évolution de l'état des électrodes au cours du fonctionnement de la pile.

EX4

Une pile cuivre-aluminium est branchée en série avec un conducteur ohmique de résistance 10 ohms et un ampèremètre

L'ampèremètre indique **46 mA** pendant **15 min**

1) Calculer les potentiels d'électrodes dans le cas où les concentrations des ions sont de $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; En déduire la fem de la pile

2) Quelle sera la polarité de la pile?

3) Indiquer en justifiant:

- les réactions aux électrodes
- le sens du courant électrique et de déplacement des électrons
- les positions de la cathode et de l'anode
- l'équation de la réaction d'oxydoréduction se produisant lors du fonctionnement de la pile

4) Quel est le métal qui disparaît au cours du fonctionnement de la pile? Calculer la masse de ce métal.

5) Quel est le métal qui apparaît au cours du fonctionnement de la pile? Calculer la masse de ce métal.

EX5

On dispose de 2 électrodes, l'une en nickel et l'autre en zinc ; ainsi que deux solutions, l'une contenant les ions Ni^{2+} , et l'autre les ions Zn^{2+}
On désire réaliser une pile nickel-zinc

1) Indiquer les réactions chimiques aux électrodes

2) - Faire le schéma de la pile

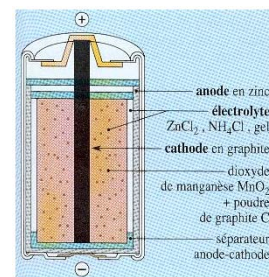
- Indiquer le sens de déplacement des porteurs de charge
- Où se trouvent l'anode et la cathode ?
- Au cours du fonctionnement de la pile, comment évoluent les aspects des électrodes ?

EX6

1) Dans la pile saline

Le pôle + de la pile est constitué d'une électrode en graphite qui plonge dans un électrolyte constitué notamment de dioxyde de manganèse MnO_2

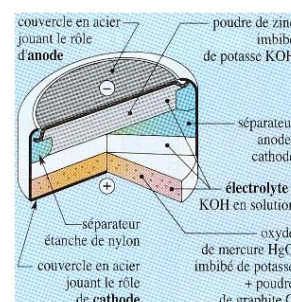
Le pôle - de la pile est constitué d'une plaque de zinc Zn en contact avec un gel de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium



- Donner l'équation de la réaction d'oxydoréduction décrivant l'évolution globale de la pile sachant que les deux couples intervenant sont $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2\text{H}$ et Zn^{2+}/Zn

2) Dans la pile bouton

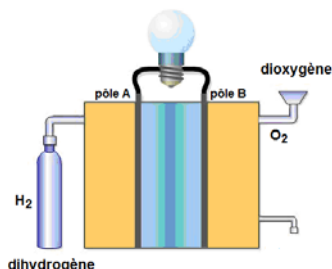
Le pôle + de la pile est constitué de poudre de graphite en contact avec un électrolyte contenant de l'oxyde de mercure HgO



Le pôle – de la pile est constitué de poudre de zinc **Zn** en contact avec un gel d'hydroxyde de potassium (K^+ ; OH^-)

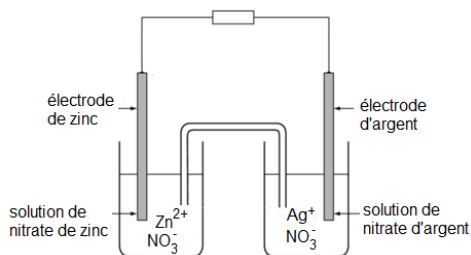
- Donner l'équation de la réaction d'oxydoréduction décrivant l'évolution globale de la pile sachant que les deux couples intervenant sont **HgO/Hg** et **ZnO/Zn** et que la réaction s'effectue en milieu basique (apportant des ions OH^-)

3) Dans la pile dihydrogène-dioxygène appelée couramment « la pile à hydrogène », le dihydrogène **H₂(g)** nécessaire à la réaction provient d'une bonbonne, et le dioxygène **O₂(g)** provient de l'air.



- Donner l'équation de la réaction d'oxydoréduction décrivant l'évolution globale de la pile sachant que les deux couples intervenant sont **H⁺/H₂** et **O₂/H₂O** et que la réaction

EX7



On réalise une pile en trempant :

- une électrode de zinc **Zn** dans une solution de nitrate de Zinc (**Zn²⁺ ; 2 NO₃⁻**) telle que

$$[Zn^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- une électrode d'argent **Ag** dans une solution de nitrate de d'argent (**Ag⁺ ; NO₃⁻**) telle que

$$[Ag^+] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La pile débite un courant continu d'intensité constante **I = 0,15 A** pendant **1 h 30 min**

1) Calculer les potentiels d'électrodes; En déduire la fem de la pile et la polarité de la pile

2) Compléter le schéma de la pile en indiquant :

- l'équation de la réaction après avoir écrit les 2 demi-équations se déroulant aux électrodes

- le sens de circulation du courant électrique

- les sens de déplacement des porteurs de charge

3) Calculer n_e la quantité de matière d'électrons qui circulent dans le circuit pendant le fonctionnement de la pile.

4) Montrer que la quantité de matière de zinc qui disparaît est de **4,2 · 10⁻³ mol** ; en déduire la masse de zinc qui disparaît lors du fonctionnement de la pile

5) Montrer que la quantité de matière d'argent qui apparaît est de **8,4 · 10⁻³ mol** ; en déduire la masse d'argent qui apparaît lors du fonctionnement de la pile

EX8

$$E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

1) On plonge une électrode de platine dans une solution contenant les ions aux concentrations suivantes :

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [Cr^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ à } pH=1.$$

1.1. Quelle est la concentration des ions H_3O^+ dans la solution de $pH = 1$?

1.2. Donner l'expression du potentiel E_1 pris par l'électrode de platine. Calculer ce potentiel.

2) On plonge une autre électrode de platine dans une solution contenant les ions aux concentrations suivantes :

$$[Fe^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [Fe^{3+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- Déterminer le potentiel E_2 de cette électrode.

3) On relie ces deux demi-piles par un pont électrolytique.

3.1. Faire un schéma de la pile sur lequel on indiquera la polarité de chaque électrode ainsi que le sens de circulation des électrons lorsque la pile débite dans un conducteur ohmique.

3.2. Déterminer la force électromotrice, E , de cette pile.

3.3. Ecrire l'équation de fonctionnement de cette pile.

EX9

$$E^0(ClO_3^- / Cl^-) = 1,450 \text{ V}$$

$$E^0(Pb^{2+} / Pb) = - 0,126 \text{ V}$$

On réalise une pile avec les deux demi-piles suivantes : $Pb/Pb^{2+} // H^+ / ClO_3^- / Cl^- / Pt$

1)

1.1. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ en milieu acide.

1.2. Calculer le potentiel pris par un fil de platine plongeant dans une solution dans laquelle $[\text{ClO}_3^-] = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 0,180 \text{ mol.L}^{-1}$, de $\text{pH} = 1$

2)

2.1. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$.

2.2. Calculer le potentiel pris par une lame de plomb plongeant dans une solution de nitrate de plomb dans laquelle $[\text{Pb}^{2+}] = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Calculer la force électromotrice de la pile au début de son fonctionnement

4) On réalise une pile avec les deux demi-piles précédentes :

- Faire un schéma de cette pile, en précisant, la polarité de la pile, le sens du courant, le sens de circulation des électrons.

- Préciser les réactions qui s'effectuent dans chaque demi-pile et l'équation de fonctionnement de la pile.

- Où s'effectue la réaction de réduction ? La réaction d'oxydation ?

EX10

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$$

Une demi-pile 1 est constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$) acidifiée dans laquelle :

$$[\text{MnO}_4^-] = 0,01 \text{ mol/L} ; [\text{Mn}^{2+}] = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,08 \text{ mol/L}.$$

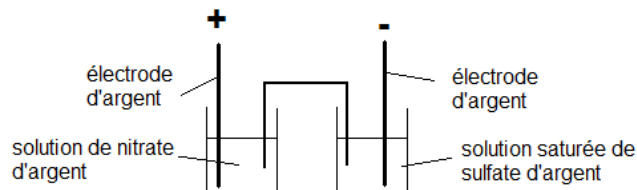
Une demi-pile 2 est constituée d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent dans laquelle $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$.

1) Exprimer puis calculer les potentiels des électrodes de platine et d'argent.

2) Calculer la force électromotrice en début de fonctionnement

3) Écrire les réactions se produisant à chacune des électrodes et en déduire l'équation bilan lorsque la pile débite.

EX11



On réalise une pile électrochimique afin de déterminer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4

On réalise pour cela deux demi-piles.

Première demi-pile (pole positif) :

On dissout **20,4 g** de nitrate d'argent (AgNO_3) dans **150 mL** d'eau pure. Un fil d'argent sert d'électrode.

Deuxième demi-pile (pole négatif) :

Le béccher contient une solution saturée de sulfate d'argent. L'électrode est un fil d'argent.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont électrolytique.

1)

1.1. Calculer la concentration de la solution de nitrate d'argent dans le béccher 1, puis en déduire la concentration des ions Ag^+ dans le béccher 1

1.2. Exprimer et calculer le potentiel de la première demi-pile.

2) La force électromotrice de la pile est égale à **0,12 V**.

2.1. Calculer le potentiel de la deuxième demi-pile.

2.2. En déduire la concentration molaire des ions Ag^+ dans la 2^{ème} demi-pile.

3)

3.1. Écrire l'équation de dissolution du sulfate d'argent Ag_2SO_4 , puis en déduire l'expression du produit de solubilité K_s du sulfate d'argent en fonction de la concentration des ions argent Ag^+ et sulfate SO_4^{2-}

3.2. La concentration en ions SO_4^{2-} dans la deuxième demi-pile vaut **0,25 mol.L⁻¹**. Calculer le produit de solubilité K_s du sulfate d'argent.

3.3. Calculer la solubilité s de Ag_2SO_4 dans l'eau pure, sachant que l'on a $K_s = 4 \text{ s}^3$, puis la solubilité massique s_m du sulfate d'argent.