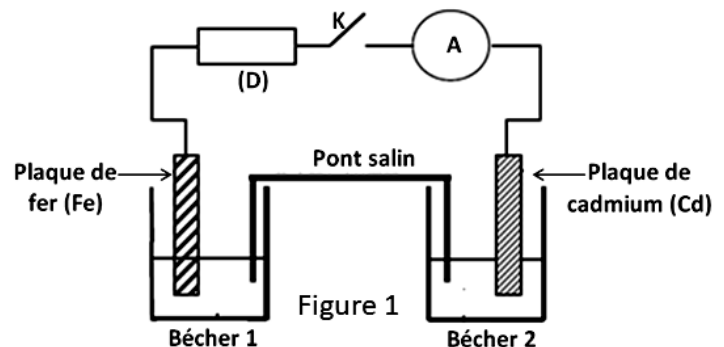


Exercice n°1

On donne : Masse molaire atomique du Cadmium : $M = 112 \text{ g.mol}^{-1}$

On réalise, à 25°C , la pile électrochimique (P) schématisée sur la figure 1.

- Le bécher 1 contient une solution aqueuse de sulfate de fer FeSO_4 de concentration molaire C_1 et de volume $V = 0,1 \text{ L}$.
- Le bécher 2 contient une solution aqueuse de sulfate de cadmium CdSO_4 de concentration molaire C_2 et de volume $V = 0,1 \text{ L}$.



On suppose que la température et les volumes des solutions électrolytiques dans les deux béchers restent constants au cours du fonctionnement de la pile (P).

- 1) Donner le symbole de la pile (P) et écrire l'équation de la réaction chimique qui lui est associée.
 - 2) Préciser le rôle du pont salin dans une telle pile.
 - 3) On donne le potentiel standard d'électrode du couple Fe^{2+}/Fe : $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.
 - a- Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox/Red.
 - b- Donner le schéma annoté d'une pile électrochimique (P_x) qui permet la mesure du potentiel standard d'électrode $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ du couple Cd^{2+}/Cd .
 - c- Déterminer $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ sachant que la f.é.m. de la pile (P_0) est $E_x = -0,41 \text{ V}$. En déduire la constante d'équilibre K_0 de l'équation chimique associée à (P_x).
 - 4) La pile (P) réalisée est telles les concentrations initiales C_1 et C_2 vérifient la relation: $C_1 + C_2 = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et la mesure de sa f.é.m. donne : $E = 29 \text{ mV}$. Déterminer la valeur de C_1 et celle de C_2 .
 - 5) A $t = 0$, on ferme l'interrupteur K. La pile (P) débite un courant électrique dans le dipôle (D).
 - a- Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit dans la pile (P).
 - b- En déduire que le métal déposé est le cadmium Cd.
 - 6) A un instant de date t_0 , on ouvre l'interrupteur K. La masse du cadmium déposé à cet instant est $m_0 = 56 \text{ mg}$.
 - a- Déterminer à cette date les concentrations molaires $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Cd}^{2+}]_0$.
 - b- Montrer que l'instant t_0 ne correspond pas à un état usée ($E = 0 \text{ V}$) de la pile.
 - c- Pour que la pile obtenue à t_0 soit usée, on réalise l'une des opérations suivantes :
 - On introduit dans le bécher 1, sans changement de volume et de température, la soude NaOH à l'état solide.
 - On introduit dans le bécher 1, sans changement de volume et de température, le sulfate de fer FeSO_4 à l'état solide.
 - On introduit dans le bécher 2, sans changement de volume et de température, le sulfate de cadmium CdSO_4 à l'état solide.
- La quelle des opérations ci-dessus parait-elle convenable ? Justifier la réponse.

Exercice n°2

On donne : $C_0 = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$

On réalise, à 25°C , une pile électrochimique (P) formée par deux demi-piles A et B reliées par un pont électrolytique contenant les ions K^+ et Cl^- .

- La demi-pile A est constituée par une lame de cobalt Co qui plonge dans un bécher (1) contenant une solution aqueuse (S) de sulfate de cobalt CoSO_4 telle que $[\text{Co}^{2+}] = C$.

- La demi-pile B est constituée par une lame de nickel Ni qui plonge dans un bécher (2) contenant une solution aqueuse (S₀) de sulfate de nickel NiSO₄ telle que [Ni²⁺] = C₀ = 5.10⁻³ mol.L⁻¹.

On suppose que les volumes des deux solutions contenues dans les demi-piles sont égaux de valeur V = 0,17 L et restent constants au cours de son fonctionnement.

La f.é.m. de la pile (P) réalisée, s'écrit : $E = E^\circ + 0,03 \log \frac{C_0}{C}$ où E° représente la f.é.m. standard de la pile (P).

- 1) a- Montrer que la pile (P) est représentée par : $\text{Co} | \text{Co}^{2+} (C) || \text{Ni}^{2+} (C_0) | \text{Ni}$.
b- Faire le schéma annoté de la pile (P) et préciser le rôle du pont électrolytique.
c- Ecrire l'équation de la réaction associée à la pile (P).

- 2) On maintient la valeur de la concentration des ions Ni²⁺ constante. Pour différentes valeurs de la concentration C en ions Co²⁺, on mesure à l'aide d'un voltmètre la f.é.m. initiale E de la pile (P) réalisée. L'ensemble des résultats expérimentaux, a permis de suivre les variations de E en fonction de $\log \frac{C_0}{C}$. On obtient la courbe de la figure 1.

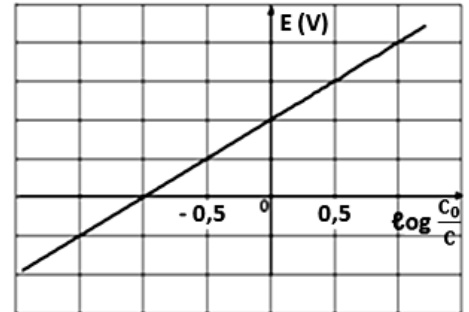


Figure 1

- a- En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile (P). En déduire que $E^\circ = 3.10^{-2}$ V.
b- Comparer le pouvoir des réducteur Co et Ni.
c- Déterminer les valeurs de C pour lesquelles, la borne positive de la pile (P) est Co.
- 3) a- Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox/ Red.
b- Donner le symbole et le schéma d'une pile (P₀) qui permet la mesure du potentiel standard d'électrode $E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}$ du couple redox Co²⁺/ Co.
c- Dans les conditions standards, la f.é.m. de la pile (P₀) est E₀ = -0,28 V.
 - Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeux dans la pile (P₀).
 - Déterminer le potentiel standard $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$ du couple Ni²⁺/ Ni.
- 4) On réalise la pile électrochimique (P_x) symbolisée par : $\text{Co} | \text{Co}^{2+} (C = x) || \text{Ni}^{2+} (C_0 = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Ni}$. et de f.é.m. initiale E_i.
A t = 0, on relie les bornes de la pile (P_x) à celles d'un résistor. On constate la formation d'un dépôt de cobalt.
a- Ecrire l'équation de la transformation qui se produit au niveau de chaque électrode. En déduire dans ce cas l'équation de la réaction qui se produit spontanément.
b- Préciser, en le justifiant, l'anode de la pile (P_x). En déduire le signe de la f.é.m. E_i.
c- A l'instant de date t₁, on débranche le résistor. La mesure de la f.é.m. de pile (P₁) obtenue est E₁ = -8,5.10⁻³ V et le dépôt de cobalt obtenu a une masse m = 0,2 g. Déterminer à la date t₁, les concentrations molaires [Co²⁺]₁ et [Ni²⁺]₁. En déduire les valeurs x et E_i.