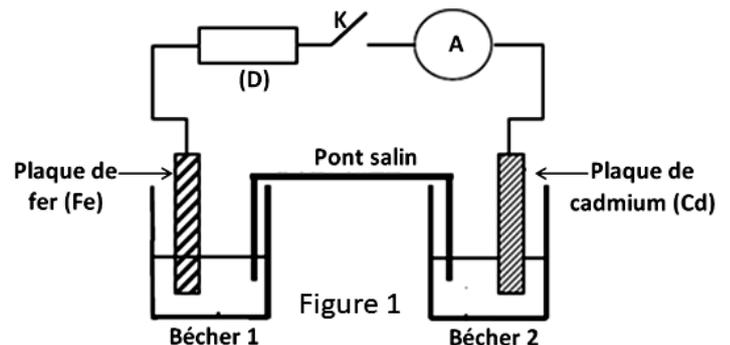


## Exercice n°1

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

On réalise, à  $25^\circ\text{C}$ , la pile électrochimique (P) schématisée sur la figure 1.

- Le bécher 1 contient une solution aqueuse de sulfate de fer  $\text{FeSO}_4$  de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V = 0,1 \text{ L}$ .
- Le bécher 2 contient une solution aqueuse de sulfate de cadmium  $\text{CdSO}_4$  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  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  :  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ .
  - 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  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ .
  - 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  $\text{FeSO}_4$  à l'état solide.
    - On introduit dans le bécher 2, sans changement de volume et de température, le sulfate de cadmium  $\text{CdSO}_4$  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  $25^\circ\text{C}$ , une pile électrochimique (P) formée par deux demi-piles A et B reliées par un pont électrolytique contenant les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

- 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  $\text{CoSO}_4$  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 ( $S_0$ ) de sulfate de nickel  $NiSO_4$  telle que  $[Ni^{2+}] = C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On suppose que les volumes des deux solutions contenues dans les demi-piles sont égaux de valeur  $V = 0,17 \text{ L}$  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  $E^\circ$  représente la f.é.m. standard de la pile (P).

- 1) a- Montrer que la pile (P) est représentée par :  $Co | Co^{2+} (C) || Ni^{2+} (C_0) | Ni$ .  
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  $Ni^{2+}$  constante. Pour différentes valeurs de la concentration  $C$  en ions  $Co^{2+}$ , 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.

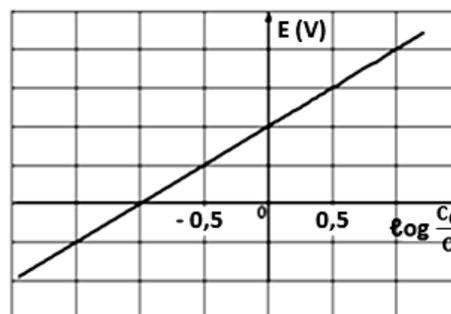


Figure 1

- 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  $E^\circ = 3 \cdot 10^{-2} \text{ V}$ .  
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 ( $P_0$ ) qui permet la mesure du potentiel standard d'électrode  $E^\circ_{Co^{2+}/Co}$  du couple redox  $Co^{2+}/Co$ .  
c- Dans les conditions standards, la f.é.m. de la pile ( $P_0$ ) est  $E_0 = -0,28 \text{ V}$ .
  - Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeu dans la pile ( $P_0$ ).
  - Déterminer le potentiel standard  $E^\circ_{Ni^{2+}/Ni}$  du couple  $Ni^{2+}/Ni$ .
- 4) On réalise la pile électrochimique ( $P_x$ ) symbolisée par :  $Co | Co^{2+} (C = x) || Ni^{2+} (C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}) | Ni$ . 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  $t_1$ , on débranche le résistor. La mesure de la f.é.m. de pile ( $P_1$ ) obtenue est  $E_1 = -8,5 \cdot 10^{-3} \text{ V}$  et le dépôt de cobalt obtenu a une masse  $m = 0,2 \text{ g}$ . Déterminer à la date  $t_1$ , les concentrations molaires  $[Co^{2+}]_1$  et  $[Ni^{2+}]_1$ . En déduire les valeurs  $x$  et  $E_i$ .