

Exercice n°1

On donne : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

On considère la pile électrochimique (P_1) dont le schéma est représenté sur la figure 1.

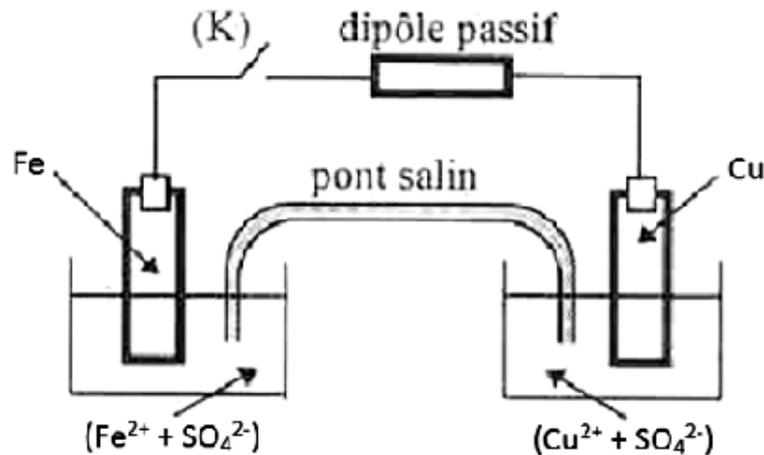


Figure 1

Dans les deux compartiments, les solutions ont le même volume $V = 0,5 \text{ L}$, les concentrations initiales des ions cuivre et fer sont $[\text{Cu}^{2+}] = C$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et la température est maintenue égale à 25°C

- 1) a- Donner le symbole de la pile (P_1).
b- Ecrire l'équation de la réaction chimique qui lui est associée.
- 2) La constante d'équilibre de l'équation chimique associée à la pile (P_1) a pour valeur $K = 10^{26}$.
a- Comparer, en justifiant la réponse, les forces des réducteurs mis en jeu dans cette pile.
b- Définir la f.é.m. standard d'une pile et calculer sa valeur E^0 pour la pile (P_1).
- 3) a- Faire le schéma annoté d'une pile (P_2) permettant la mesure du potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu .
b- Déterminer la f.é.m. E_2 de la pile (P_2) sachant que $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.
- 4) La mesure de la f.é.m. de la pile (P_1), donne la valeur $E_1 = 0,72 \text{ V}$.
a- Préciser la polarité de la pile (P_1).
b- En appliquant la loi de Nernst, déterminer la concentration molaire C des ions cuivre Cu^{2+} .
- 5) A un instant de date $t = 0$, on ferme l'interrupteur (K).
a- Ecrire l'équation de la demi-réaction qui produit au niveau de chaque électrode.
b- En déduire l'équation bilan de la réaction qui a lieu spontanément.
c- A un instant de date t_2 , on ouvre l'interrupteur (K). La concentration des ions cuivre à cette date est $[\text{Cu}^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer à la date t_2 , la f.é.m. E_2 de la pile.
- Calculer la masse m du métal déposé.

Exercice n°2

On donne : $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Co}) = 58,93 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

On considère la pile (P) de symbole : $\text{Ni} | \text{Ni}^{n+} (C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Co}^{n+} (C_2) | \text{Co}$ où n est un entier positif.

I.

1°/

a°/ Schématiser la pile (P) et écrire l'équation chimique qui lui est associée.

b°/ Montrer que la fém. E de la pile (P), C_1 , C_2 et la constante d'équilibre K relative à l'équation associée sont reliées, à 25°C, par : $E = \frac{0,06}{n} (\log K - \log C_1) + \frac{0,06}{n} \log C_2$.

2°/ Sans modifier la concentration de Ni^{n+} , on détermine la fém. de la pile (P) pour différentes concentrations C_2 de Co^{n+} . Les résultats expérimentaux ont permis de tracer la courbe traduisant l'évolution du fém. E en fonction de $\log C_2$ représentée sur figure 1.

a°/ En se servant de la courbe de la figure (1), montrer que $n = 2$ et $K = 0,215$.

b°/ En déduire la valeur du fém. standard E° de la pile (P).

3°/ Comparer les pouvoirs réducteurs du cobalt et du nickel.

4°/

a°/ Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple redox Ox/Red.

b°/ Donner le schéma et le symbole de la pile qui permet la mesure du potentiel standard $E^\circ_{(Co^{n+}/Co)}$ du couple Co^{n+}/Co .

c°/ Calculer $E^\circ_{(Ni^{n+}/Ni)}$ sachant que $E^\circ_{(Co^{n+}/Co)} = -0,28 \text{ V}$.

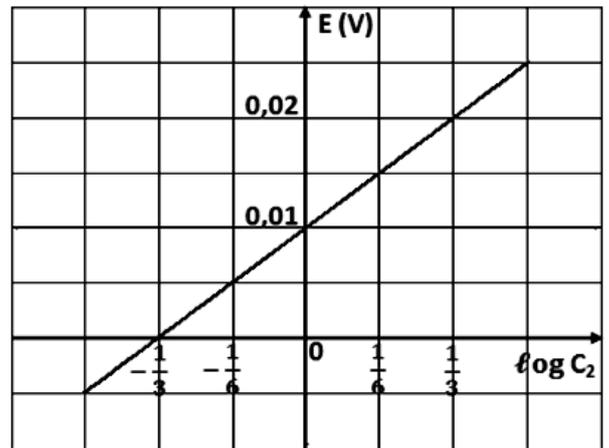


Figure 1

II.

Les pôles de la pile (P), de symbole $Ni | Ni^{n+} (C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}) || Co^{n+} (C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}) | Co$, sont reliés à un circuit extérieur comportant, en série, un interrupteur K initialement ouvert et un résistor de résistance R . Les deux solutions dans les deux compartiments de la pile ont le même volume $V_0 = 100 \text{ mL}$.

1°/ A $t_0 = 0 \text{ s}$, on ferme l'interrupteur K.

a°/ Déterminer la valeur du fém. de la pile (P) à la date $t_0 = 0 \text{ s}$.

b°/ Préciser, en le justifiant, les signes des pôles de la pile (P).

c°/ Ecrire les équations des transformations qui se produisent au niveau de chaque électrode. En déduire dans ce cas l'équation de la réaction qui se produit spontanément.

d°/ Après une durée Δt de fonctionnement de la pile (P), la concentration molaire des ions cobalt devient $[Co^{n+}] = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la variation de la masse de chacune des deux électrodes Ni et Co.

2°/ Pour que la pile ne débite pas du courant électrique à la fermeture de l'interrupteur K:

a°/ Préciser s'il faut ajouter, sans changement de volume, des cristaux de chlorure de cobalt $CoCl_2$ à la solution du compartiment de gauche ou des cristaux de chlorure de nickel $NiCl_2$ à la solution du compartiment de droite de la pile.

b°/ Déterminer la masse du cristal à ajouter et la concentration que va y avoir les ions Co^{n+} contenus dans le compartiment de droite.