

Exercice N°1

A la température 25°C, on réalise une pile électrochimique mettant en jeu les deux couples Ni^{2+}/Ni et Zn^{2+}/Zn .

L'équation chimique associée à la pile est la suivante : $\text{Zn (sd)} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Zn (sd)}$

Les solutions contenues dans les deux compartiments de la pile ont la même concentration molaire et le même volume. On suppose que, pendant toute la durée de fonctionnement de la pile, il y a ni changement ni risque d'épuisement des électrodes.

1- Expliquer le rôle du pont salin. Faire le schéma annoté de la pile.

2- L'interrupteur étant ouvert, on relie les deux électrodes à un voltmètre de très grande résistance. Celui-ci indique une tension $U = V_{\text{b Ni}} - V_{\text{b Zn}} = 0,5 \text{ V}$. Préciser, en le justifiant la réponse, la borne positive de la pile.

3- Sachant que le potentiel normal du couple Ni^{2+}/Ni est $E_0 = -0,26 \text{ V}$, déterminer celui du couple Zn^{2+}/Zn .

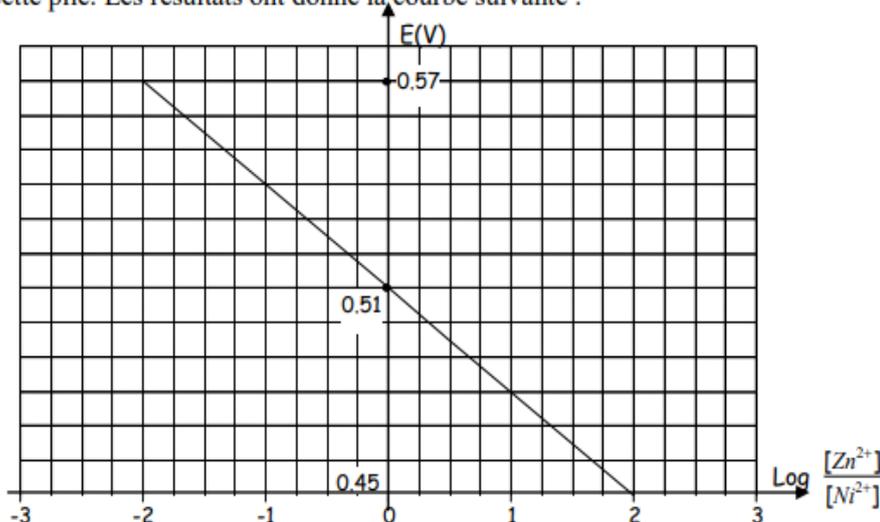
4- L'interrupteur étant fermé :

a- Indiquer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

b- Ecrire les équations des transformations qui se produisent au niveau des électrodes et en déduire l'équation de la réaction qui a lieu.

Exercice N°2

On fait varier les concentrations en ions Ni^{2+} et Zn^{2+} de la pile $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$; à l'aide d'un voltmètre on mesure la f.e.m E de cette pile. Les résultats ont donné la courbe suivante :



- a- Montrer que E s'écrit sous la forme $E = a + b \cdot \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} \right)$

a- Que présente a ?
- a- Déterminer la force électromotrice normale E^0 de la pile.

b- Sachant que $E^0 (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, déterminer $E^0 (\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})$.

b- Comparer le pouvoir réducteur des deux métaux.
- Dans le cas où $\log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} \right) = 2$, indiquer en le justifiant

a- Le sens d'évolution spontanée de la réaction.

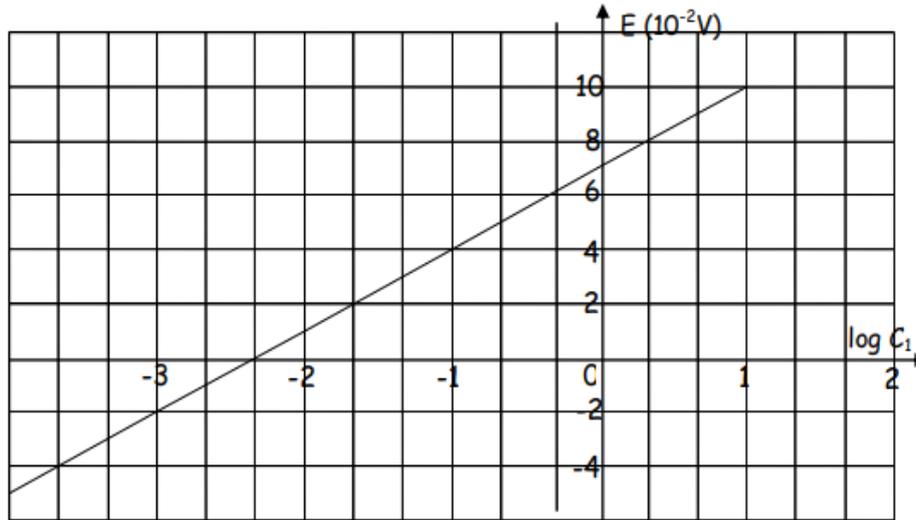
b- Le sens du courant à l'intérieur de la pile.
- Déterminer la valeur du $\log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} \right)$ pour que la fem de pile soit nulle.

Y a-t-il variation des concentrations à partir de ce moment ? Expliquer.

Exercice N°3

On considère la pile électrochimique de symbole : $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+} (\text{C}_1) \parallel \text{Cd}^{2+} (\text{C}_2) / \text{Cd}$.

- 1) Faire le schéma de la pile et écrire l'équation associée à cette pile.
- 2) Donner l'expression de la fem de la pile en fonction de sa fem normale E° , C_1 et C_2 .
- 3) En maintenant $\text{C}_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on fait varier C_1 et on mesure à chaque fois la fem E de la pile. La courbe suivante représente la variation de E en fonction de $\log \text{C}_1$.



- a- Etablir l'équation de cette courbe.
 - b- Déterminer la f.e.m normale E° de la pile.
 - c- Sachant que $E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, déterminer $E^\circ (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd})$.
Qui est le plus réducteur, le fer ou le cadmium ?
 - d- Calculer la valeur de C_1 pour laquelle la pile ne débite pas de courant électrique.
En déduire la constante d'équilibre relative à l'équation associée.
- 4) On prend $\text{C}_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{C}_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution dans chaque compartiment est $V = 100 \text{ mL}$.
- a- Déterminer la f.e.m initiale de la pile.
 - b- Calculer les valeurs des concentrations C'_1 et C'_2 lorsque l'équilibre est atteint.
 - c- Calculer alors la variation de la masse de la lame de fer. On donne $\text{Fe} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$
 - d- Laquelle des concentrations C'_1 et C'_2 doit-on diminuer par dilution pour inverser la polarité de la pile.