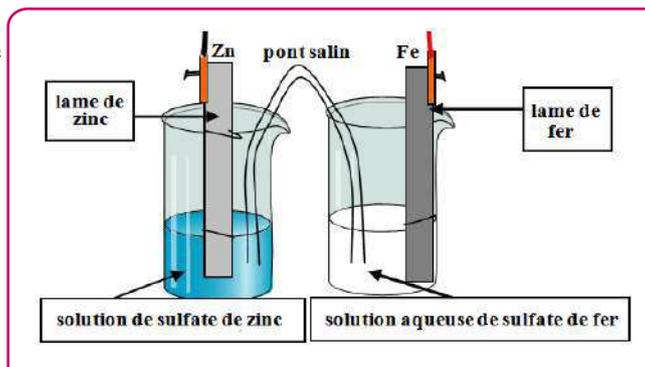


## EXERCICE 1

20 min

Pour réaliser une pile zinc-fer, le laborantin fournit :

- une lame de fer, de masse  $m_1 = 71,0$  g et une lame de zinc, de masse  $m_2 = 103$  g ;
- un bécher contenant un volume  $V_1 = 100$  mL de solution aqueuse de sulfate de fer (II), de concentration initiale en ions fer (II)  $C_1 = 0,200$  mol.L<sup>-1</sup> ;
- un bécher contenant un volume  $V_2 = 100$  mL de solution de sulfate de zinc de concentration initiale en ion zinc (II)  $C_2 = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup> ;
- un pont salin au nitrate de potassium saturé.



Données

- Couples  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$  ;  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ .
- Constante d'équilibre de la réaction entre le zinc métal et les ions fer (II) :  $K = 6,5 \cdot 10^{10}$
- Masses molaires atomiques :  $M(\text{Fe}) = 55,8$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(\text{Zn}) = 65,4$  g.mol<sup>-1</sup>.

- 1 Écrire l'équation chimique de la réaction entre le zinc métallique et les ions fer (II).
- 2 Calculer le quotient de réaction initial,  $Q_{r,i}$ . En déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique.
- 3 Donner les équations des réactions aux électrodes, en indiquant les polarités de la pile
- 4 Donner l'écriture conventionnelle de cette pile.

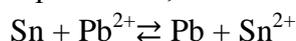
La pile débite dans un circuit constitué d'un ampèremètre en série avec un conducteur ohmique et un interrupteur. Lorsque l'interrupteur est fermé, un courant électrique d'intensité  $I = 965$  mA circule pendant  $\Delta t = 5,00$  min.

- 5 Déterminer les concentrations finales en ions métalliques dans chaque demi-pile.
- 6 Calculer la masse finale de chaque électrode.

## EXERCICE 2

20 min

À l'aide d'un pont salin au chlorure de potassium, on réalise la pile dont la réaction associée est :



La constante d'équilibre de cette réaction est  $K = 1,47$ .

Les concentrations initiales en ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sont :  $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

- 1 Schématiser avec toutes précisions nécessaires cette pile.
- 2 Quel est le rôle du pont salin ? Peut-on le remplacer par un fil conducteur en cuivre ?
- 3 On relie les deux électrodes de cette pile à un résistor.
  - a. Préciser en justifiant le sens dans lequel va évoluer spontanément la réaction précédente ?
  - b. En déduire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile.
  - c. Préciser en le justifiant la polarité des deux électrodes.
  - d. Donner le schéma conventionnel de cette pile.
- 4 À partir de l'instant initial ( $t = 0$ ), on relie les deux électrodes de cette pile à un conducteur ohmique et on laisse la pile fonctionner suffisamment longtemps jusqu'à l'instant (où elle sera complètement utilisée). Déterminer à cet instant :
  - a. les valeurs des concentrations  $[\text{Sn}^{2+}]_f$  et  $[\text{Pb}^{2+}]_f$

## EXERCICE 3

35 min

On réalise une pile formée à partir des couples  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Chaque solution a pour volume  $V = 100$  mL et la concentration initiale des ions positifs est  $C = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

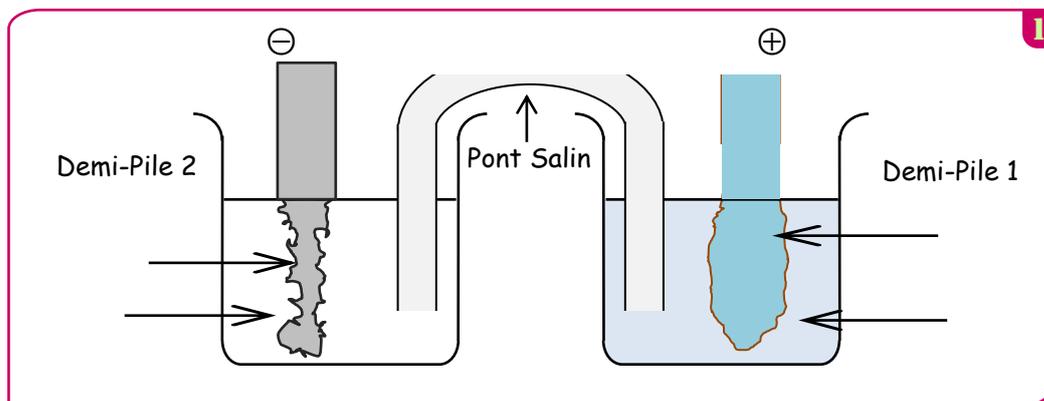
**Données :**  $M(\text{Zn}) = 65,4$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(\text{Ni}) = 58,7$  g.mol<sup>-1</sup>

Charge d'une mole d'électrons :  $F = 96500$  C

Pour la réaction suivante :  $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$ , la constante d'équilibre vaut  $K = 10^{18}$ .

## I. Réalisation de la pile

- 1 L'électrode positive de cette pile est l'électrode de nickel. Légendez le schéma de la figure suivante avec les termes suivants : électrode de zinc, électrode de nickel, pont salin, solution contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}$ , solution contenant des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .



- ② Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes. Préciser à chaque électrode s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. Écrire l'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite.
- ③ Calculer la valeur du quotient réactionnel initial  $Q_{r,i}$ . Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

## II. Etude de la pile

On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique.

- ① Compléter le schéma de la figure précédente.
- ② Préciser sur ce schéma le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.
- ③ Comment varie la concentration des ions positifs dans chacun des béchers ? En déduire l'évolution du quotient réactionnel  $Q_r$ .
- ④ Sachant que la masse des électrodes ne limite pas la réaction, pour quelle raison la pile s'arrêtera-t-elle de débiter ? Quelle est alors la valeur numérique de  $Q_r$  ?
- ⑤ La réaction étant considérée comme totale, calculer l'avancement maximal  $x_{\max}$  de la réaction
- ⑥ Quelle relation existe-t-il entre  $x_{\max}$  et la quantité de matière d'électrons qui ont circulé ? En déduire la quantité totale d'électricité fournie par cette pile.

## III. Décharge partielle de la pile

On prend une deuxième pile identique et on la laisse fonctionner pendant une heure. On suppose que l'intensité reste constante. On constate une augmentation de masse de l'électrode de nickel de  $\Delta m = 100$  mg.

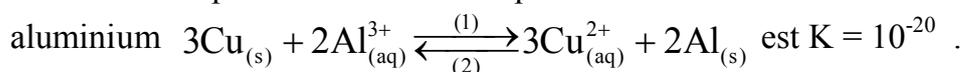
- ① Calculer la quantité de matière d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  disparus notée  $n_{\text{disp}}(\text{Ni}^{2+})$  pendant cette durée.
- ② Déterminer la quantité d'électricité correspondante notée  $Q$ . En déduire la valeur de l'intensité du courant

## EXERCICE 4

🕒 35 min

### Données :

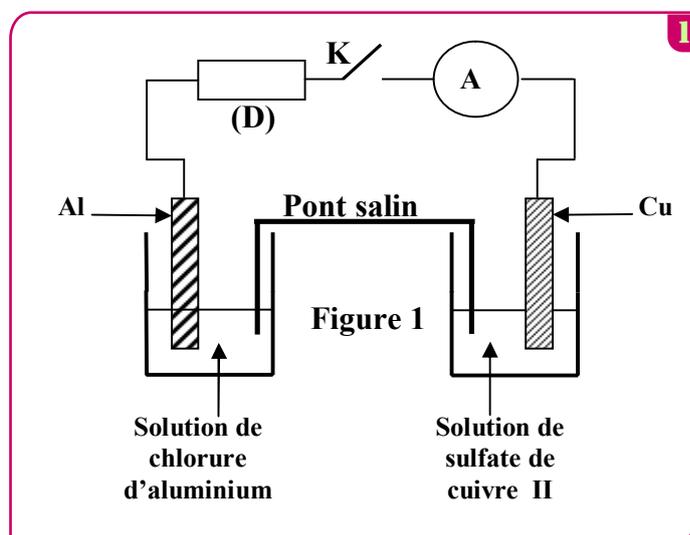
- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique de l'élément aluminium :  $M = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre le métal cuivre et les ions aluminium



On réalise la pile Cuivre – Aluminium en reliant deux demi-piles par un pont salin de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ).

La première demi-pile est constituée d'une lame de cuivre partiellement immergée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre II ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_0$  et de volume  $V = 50 \text{ mL}$ .

La deuxième demi-pile est constituée d'une lame d'aluminium partiellement immergée dans une solution aqueuse de chlorure d'aluminium ( $\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ ) de même concentration  $C_0$  et de même volume  $V$ .



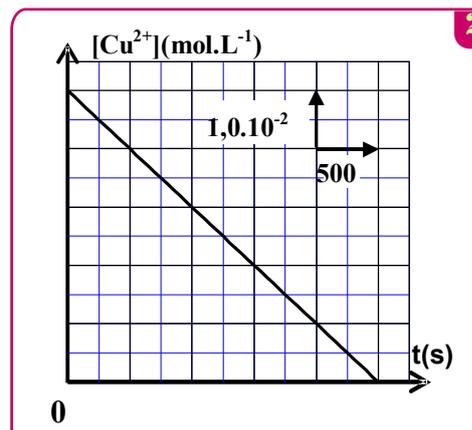
On branche entre les pôles de la pile un conducteur Ohmique (D), un ampèremètre et un interrupteur K (figure1).

A l'instant  $t=0$  on ferme le circuit, un courant électrique d'intensité constante  $I$  circule alors dans le circuit.

La courbe de la figure2 représente la variation de la concentration  $[Cu^{2+}]$  des ions cuivre II existant dans la première demi-pile en fonction du temps.

- 1 En utilisant le critère d'évolution spontanée, déterminer
- 2 le sens d'évolution du système chimique constituant la pile.
- 3 Donner la représentation conventionnelle de la pile étudiée.
- 4 Exprimer la concentration  $[Cu^{2+}]$  à un instant  $t$  en fonction de  $t$ ,  $C_0$ ,  $I$ ,  $V$  et  $F$ .
- 5 En déduire la valeur de l'intensité  $I$  du courant électrique qui passe dans le circuit.
- 6 La pile est entièrement usée à une date  $t_c$ . Montrer que la variation  $\Delta m$  de la masse de la lame d'aluminium lorsque la pile est entièrement usée s'écrit :

$$\Delta m = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(Al)}{3 \cdot F} \text{ Calculer } \Delta m. \text{ Avec } (\Delta t = t_c)$$



### EXERCICE 5

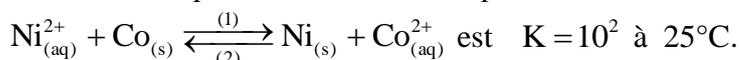
35 min

Le fonctionnement d'une pile chimique est basé sur la transformation d'une partie de l'énergie chimique, résultant des transformations chimiques, en énergie électrique.

On étudie dans cette partie la pile nickel-cobalt.

**Données :** - Masse molaire du Nickel :  $M(Ni) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . - Constante de Faraday :  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction :



On réalise une pile, en plongeant une plaque de nickel dans un bécher contenant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de nickel II :  $Ni_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$  de concentration molaire initiale  $C_1 = [Ni_{(aq)}^{2+}]_i = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et une plaque de cobalt dans un autre bécher contenant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de cobalt II :  $Co_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$  de concentration molaire initiale  $C_2 = [Co_{(aq)}^{2+}]_i = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les deux solutions sont reliées par un pont salin.

On monte en série avec cette pile un conducteur ohmique, un ampèremètre et un interrupteur. On ferme le circuit ainsi formé à un instant de date  $t=0$ . Un courant d'intensité  $I$ , considérée constante, circule dans le circuit.

- 1 Choisir, parmi les propositions suivantes, la réponse juste :
  - a- Le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile est le sens (2) de l'équation de la réaction.
  - b- L'électrode de cobalt est la cathode.
  - c- Les électrons circulent à travers le pont salin pour maintenir l'électroneutralité des solutions.
  - d- Le sens du courant électrique à l'extérieur de la pile est de l'électrode de nickel vers l'électrode de cobalt.
  - e- L'oxydation se produit à la cathode.
- 2 Trouver, en fonction de  $K$ ,  $F$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $V$  et  $I$ , l'expression de la date  $t_e$  à laquelle l'équilibre du système chimique est atteint. Calculer la valeur de  $t_e$  sachant que  $I = 100 \text{ mA}$ .
- 3 Calculer la variation  $\Delta m$  de la masse de l'électrode de nickel entre les instants de date  $t=0$  et  $t=t_e$ .

## EXERCICE 1

20 min

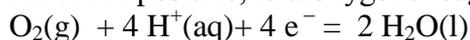
Si le principe de la pile à combustible est connu depuis 1839 (C. Schönbein puis William R. Grove), ce n'est que dans les années 1950 que Francis T. Bacon réalise les premiers prototypes. Les piles à hydrogène alimentaient en électricité les missions Apollo qui permirent aux astronautes américains de se poser sur la Lune. Elles équipent encore actuellement les navettes spatiales. Convertisseur d'énergie non polluant, la pile à hydrogène serait le générateur idéal des voitures à moteur électrique mais le coût de fabrication élevé (les électrodes contiennent du platine qui joue le rôle de catalyseur) et la difficulté de stocker le dihydrogène freine son développement.

Une cellule de pile à hydrogène est constituée de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte (acide dans le cas présent).

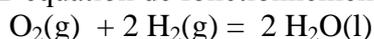
À la borne négative, le dihydrogène réagit suivant l'équation :



À la borne positive, le dioxygène réagit suivant l'équation :



L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit alors :



Des essais montrent qu'une voiture munie d'un moteur électrique alimenté par une pile à hydrogène consomme 2,5 kg de dihydrogène pour parcourir 500 km en 6 h 40 min.

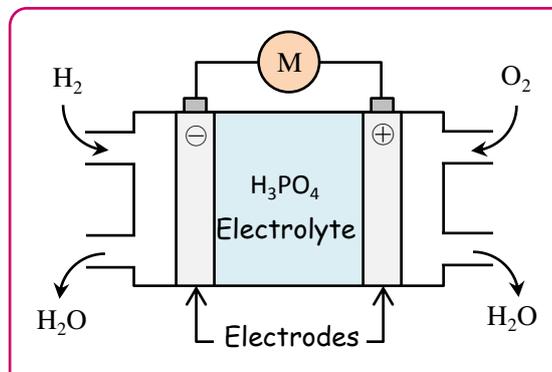
- Calculer la quantité de matière de dihydrogène consommée pendant la durée du trajet.
- En déduire la quantité d'électrons (en mol) qui circule dans le circuit extérieur (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système).
- Calculer la quantité d'électricité totale débitée par la pile, puis l'intensité du courant, supposée constante pendant la durée du trajet.

Remarque : l'intensité calculée, très grande, ne correspond pas à la réalité car, dans une voiture, plusieurs éléments de pile sont montés en série.

Données :

Masse molaire atomique de l'hydrogène  $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$       1 faraday (1F) =  $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$       Charge électrique élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$



## EXERCICE 2

20 min

Les piles électrochimiques sont l'une des applications des réactions d'oxydoréduction. Au cours de leur fonctionnement, une partie de l'énergie chimique produite par ces réactions est transformée en énergie électrique.

On réalise la pile Aluminium-Zinc en plongeant une plaque d'aluminium dans un bécher contenant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de chlorure d'aluminium  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  de concentration

molaire initiale  $C_1 = [\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et une plaque de zinc dans un autre bécher contenant un

volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de zinc  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration

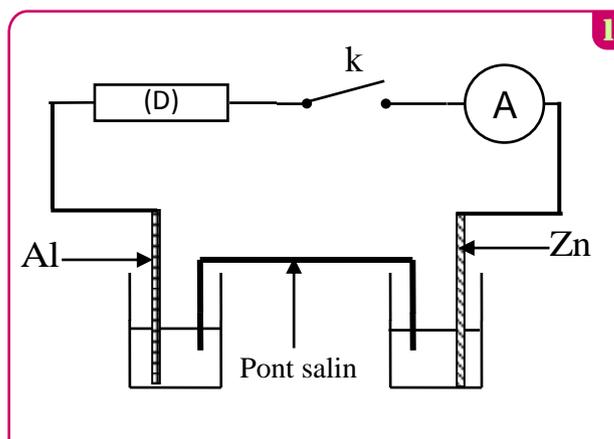
molaire initiale  $C_2 = [\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

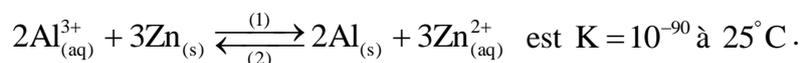
On relie les deux solutions par un pont salin. On monte entre les pôles de la pile, un conducteur ohmique (D), un ampèremètre et un interrupteur k (figure 1).

Données :

- La masse de la partie de la plaque d'aluminium immergée dans la solution de chlorure d'aluminium, à l'instant de la fermeture du circuit, est  $m_0 = 1,35 \text{ g}$ ,
- La masse molaire de l'aluminium  $M(\text{Al}) = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- La constante de Faraday :  $1\text{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La constante d'équilibre associée à la réaction :





On ferme l'interrupteur  $k$  à l'instant  $t=0$ ; un courant d'intensité considérée constante :  $I=10\text{ mA}$  circule dans le circuit .

- ① Calculer le quotient de réaction  $Q_{\text{ri}}$  à l'état initial et en déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique.
- ② Représenter le schéma conventionnel de la pile étudiée en justifiant sa polarité .
- ③ Trouver, lorsque la pile est totalement épuisée :
  - a. la concentration des ions aluminium dans la solution de chlorure d'aluminium.
  - b. la durée  $\Delta t$  du fonctionnement de la pile.

### EXERCICE 3

🕒 35 min

L'objectif de cet exercice est l'étude d'une pile de concentration cuivre-cuivre .

La pile représentée dans la figure (1) est constituée de :

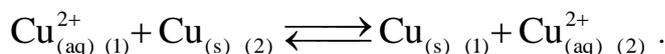
- Un bécher ① contenant un volume  $V_1=50\text{ mL}$  de solution ( $S_1$ ) de sulfate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_1$  dans laquelle est plongée une partie d'une lame de cuivre ( $L_1$ ) .
- Un bécher ② contenant un volume  $V_2=V_1$  de solution ( $S_2$ ) de sulfate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_2$  dans laquelle est plongée une partie d'une lame de cuivre ( $L_2$ ) .
- Un pont ionique qui relie les deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) .

On relie les deux lames de cuivre ( $L_1$ ) et ( $L_2$ ) par un conducteur Ohmique de résistance  $R$  , un ampèremètre et un interrupteur  $K$  .

On représente par  $\text{Cu}_{(1)}^{2+}$  les ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  dans le bécher ① et par

$\text{Cu}_{(2)}^{2+}$  les ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  dans le bécher ② .

Lorsqu'on ferme l'interrupteur  $K$  , il se produit dans la pile une réaction d'oxydo-réduction d'équation :



On réalise deux expériences (a) et (b) en utilisant les valeurs des concentrations indiquées dans le tableau ci-dessous.

On mesure l'intensité du courant  $I$  qui passe dans le conducteur ohmique lorsqu'on ferme l'interrupteur dans chacune des expériences et on note le résultat obtenu dans le même tableau :

	<i>Expérience (a)</i>		<i>Expérience (b)</i>	
<i>Concentration ( en mol.L<sup>-1</sup> )</i>	$C_1=0,010$	$C_2=0,10$	$C_1 = 0,10$	$C_2 = 0,10$
<i>Intensité I de courant( en mA)</i>	$I_1 = 140$		$I_2 = 0$	

**Donnée :** constante de Faraday :  $F=9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$  .

- ① Déduire à partir des résultats expérimentaux indiqués dans le tableau ci-dessus la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction .  
On s'intéresse à l'expérience (a) et on prend pour origine des dates ( $t=0$ ) l'instant où l'on ferme l'interrupteur.
- ② indiquer le pôle positif de la pile en justifiant la réponse .
- ③ Etablir l'expression de l'avancement  $x$  de la réaction qui a eu lieu en fonction du temps  $t$  en considérant que l'intensité du courant  $I_1$  reste constante au cours du fonctionnement de la pile .
- ④ Calculer le taux d'avancement de la réaction à l'instant  $t=30\text{ min}$ .
- ⑤ Calculer les concentrations  $[\text{Cu}_{(1)}^{2+}]_{(\text{éq})}$  et  $[\text{Cu}_{(2)}^{2+}]_{(\text{éq})}$  dans les béchers ① et ② lorsque la pile est consommée .

