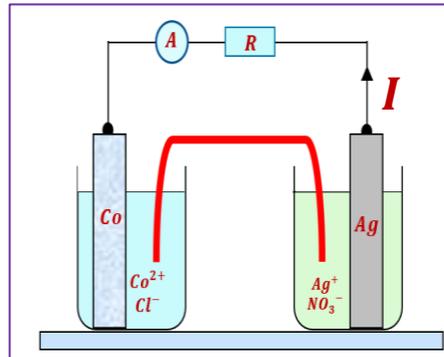


## Exercice 1

On considère la pile cobalt-argent suivante schématisée ci contre :



- 1 Déterminer la polarité de cette pile .
- 2 Écrire l'équation de la demi-réaction qui se produit près de chaque électrode , et déduire l'équation globale qui se produit lors de fonctionnement de cette pile .
- 3 Quel est le rôle du pont ionique ?
- 4 Sachant que la concentration initiale de deux solutions électrolytiques est :  $C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer la valeur du quotient de réaction initial associé à cette réaction .
- 5 Comment évolue ce quotient de réaction lors de fonctionnement de cette pile ?
- 6 Lors de fonctionnement , la pile débite un courant électrique d'intensité  $I = 45 \text{ mA}$ 
  - a – Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction qui se produit lors de fonctionnement de la pile .
  - c – Déterminer la durée de vie  $\Delta t_{\text{max}}$  ( on considère que la quantité de matière dans les deux plaques est en excès ) . On donne volume de deux la solutions :  $V = 100 \text{ mL}$
  - d – Calculer la capacité de cette pile .

**Données :**

- Le volume des deux la solutions :  $V = 100 \text{ mL}$
- La constante de faraday :  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

## Exercice 2

On relie par un pont ionique une demi-pile contenant une plaque de nickel  $Ni$  plongée dans une solution de sulfate de nickel ( $Ni_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$ ) de concentration

$C_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à une autre demi-pile contenant une plaque d'étain  $Sn$  plongée dans une solution de sulfate d'étain ( $Sn_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

La constante d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  associée à la réaction :  $Ni_{(aq)}^{2+} + Sn_{(s)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + Sn_{(aq)}^{2+}$  est :  $K = 8,9 \times 10^{-4}$

- 1 Prévoir le sens d'évolution du système chimique constituant la pile considérée .
- 2 Écrire l'équation de la demi-réaction qui se produit près de chaque électrode .
- 3 Faire un dessin de cette pile et y représenter le mouvement des différents porteurs de charge .
- 4 Donner le schéma conventionnelle de cette pile .
- 5 Lors de fonctionnement , la pile débite un courant électrique d'intensité  $I = 20 \text{ mA}$  pendant une  $\Delta t = 35 \text{ min}$  .
  - a – Calculer la quantité d'électricité délivrée par la pile pendant cette durée .
  - b – Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction qui se produit près de la cathode .
  - c – Calculer la variation de la masse de la plaque  $Sn$  d'étain au bout de la durée  $\Delta t$ .
  - d – Calculer la concentration des ions d'étain  $Sn_{(aq)}^{2+}$  au bout de la durée  $\Delta t$  .

**Données :**

- Le volume de deux la solutions :  $V = 100 \text{ mL}$
- La masse molaire d'étain :  $M(Sn) = 118,71 \text{ g.mol}^{-1}$
- La constante de faraday :  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

## Exercice 3

Le but de cet exercice est l'étude d'une transformation spontanée dans une pile.

On considère la pile Zinc/Argent. Cette pile est constituée des éléments suivants :

- Un bécher contenant une solution aqueuse de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  de volume  $V_1$  et de concentration molaire  $C_1$  ;
- Un bécher contenant une solution aqueuse de nitrate de zinc  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  de volume  $V_2$  et de concentration molaire  $C_2$  ;
- Un fil d'argent  $\text{Ag}_{(\text{s})}$  ;
- Une plaque mince du zinc  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  ;
- Un pont salin.

### Données :

$C_1 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$1 \text{ F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
La constante d'équilibre associée à l'équation : $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ est $K = 10^{52}$		

On branche, en série aux bornes de la pile, un ampèremètre et un conducteur ohmique. Le circuit est alors traversé par un courant électrique.

1. Déterminer la valeur du quotient de réaction  $Q_{r,i}$ , du système chimique à l'état initial .
2. Déduire, en justifiant votre réponse, le sens d'évolution spontané du système chimique lors du fonctionnement de la pile.
3. On laisse la pile fonctionner pendant une durée très longue jusqu'à ce qu'elle s'épuise. Déterminer la valeur de la quantité d'électricité maximale  $Q_{\text{max}}$ , qui a traversé le conducteur ohmique du début de fonctionnement de la pile jusqu'à ce qu'elle s'épuise sachant que l'avancement maximale est  $x_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

## Exercice 4

On réalise une pile en utilisant le matériel et les produits suivants :

- un bêcheur contenant le volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  ;
- un bêcheur contenant le volume  $V_2 = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ;
- un fil de cuivre ;
- un fil d'argent ;
- un pont salin contenant une solution aqueuse saturée de nitrate de potassium  $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ .

### Données :

- $1 \text{ F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- Constante d'équilibre associée à l'équation  $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  est  $K = 2,2 \cdot 10^{15}$

On relie les électrodes de la pile à un conducteur ohmique en série avec un ampèremètre, et on observe le passage d'un courant électrique dans le circuit extérieur de la pile.

1. Calculer la valeur du quotient de la réaction  $Q_{r,i}$  dans l'état initial du système chimique. En déduire le sens spontané de l'évolution de ce système.
2. On fait fonctionner la pile pendant une longue durée jusqu'à ce qu'elle s'épuise. Déterminer la valeur de la quantité d'électricité qui traverse le conducteur ohmique depuis le début de fonctionnement de la pile jusqu'à son épuisement, sachant que le réactif limitant est l'ion  $\text{Ag}^+$

## Exercice 5

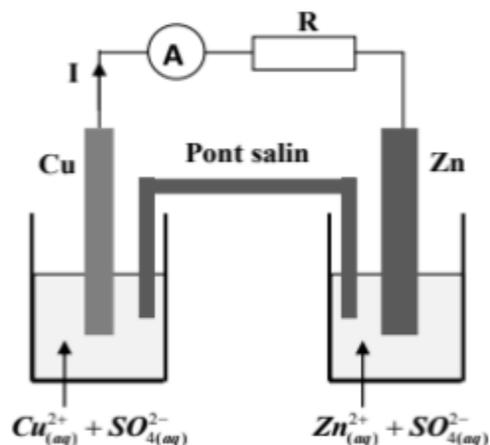
Le but de cet exercice est la détermination de la durée de fonctionnement de la pile (Zinc/Cuivre) schématisée dans la figure ci-contre.

### Données :

- Masse de la partie immergée de l'électrode de Zinc :  $m = 6,54 \text{ g}$  ;
- Volume de chaque solution :  $V = 50 \text{ mL}$  ;
- Concentration de chaque solution :  $C = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ;
- $1 \text{ F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On laisse fonctionner la pile pendant une durée  $\Delta t$  suffisamment longue jusqu'à ce que la pile ne débite plus.

L'équation bilan du fonctionnement de cette pile est :



1. Ecrire la lettre correspondante à la proposition vraie.

Le schéma conventionnel de cette pile est :

<b>A</b>	$\ominus \text{Cu}_{(s)}   \text{Cu}^{2+}_{(aq)}    \text{Zn}^{2+}_{(aq)}   \text{Zn}_{(s)} \oplus$	<b>B</b>	$\oplus \text{Zn}_{(s)}   \text{Zn}^{2+}_{(aq)}    \text{Cu}^{2+}_{(aq)}   \text{Cu}_{(s)} \ominus$
<b>C</b>	$\ominus \text{Zn}_{(s)}   \text{Zn}^{2+}_{(aq)}    \text{Cu}^{2+}_{(aq)}   \text{Cu}_{(s)} \oplus$	<b>D</b>	$\oplus \text{Cu}^{2+}_{(aq)}   \text{Cu}_{(s)}    \text{Zn}_{(s)}   \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \ominus$

2. Montrer que la quantité de matière du cuivre déposé est  $n(\text{Cu}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

3. Déterminer la valeur de la durée  $\Delta t$  du fonctionnement de la pile sachant qu'elle délivre un courant d'intensité constante  $I = 100 \text{ mA}$ .

## Exercice 6

La pile de la figure ci-contre représente la pile Aluminium - Cuivre, le volume de chaque solution est

$V = 50 \text{ mL}$ , la concentration initial en ions aluminium

est  $[\text{Al}^{3+}] = 0,010 \text{ mol/L}$  et la concentration initial des

ions Cuivre est  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L}$ . les deux solutions

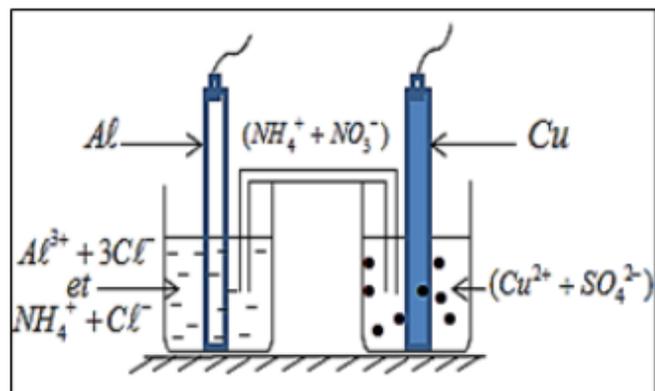
sont reliées par un pont ionique d'une solution de

nitrate d'ammonium, les deux lames sont liées par

une petite résistance  $r$  et d'un ampèremètre. On donne:

$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Al}) = 27 \text{ g/mol}$  ;

Le Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



On branche la borne -com- de l'ampèremètre avec la lame de cuivre, ce dernier affiche une valeur constante  $I = -50 \text{ mA}$ .

1- Déterminer la polarité, l'anode, la cathode et donner l'écriture conventionnelle de cette pile.

2- Représenter sur le schéma le sens de chaque porteur de charge au niveau des fils et du pont salin.

3- Ecrire les demi-équations redox au niveau de chaque électrode et déduire l'équation globale du fonctionnement de la pile.

4- Calculer la quantité d'électricité  $Q$  fournit par la pile au cours de son fonctionnement au bout de  $t = 1 \text{ h}$ .

5- Calculer  $\Delta m(\text{Al})$  et  $\Delta m(\text{Cu})$  les variations des masses des deux électrodes.

6- Calculer les concentrations finales  $[\text{Al}^{3+}]$  et  $[\text{Cu}^{2+}]$  après  $t = 1 \text{ h}$  de fonctionnement.

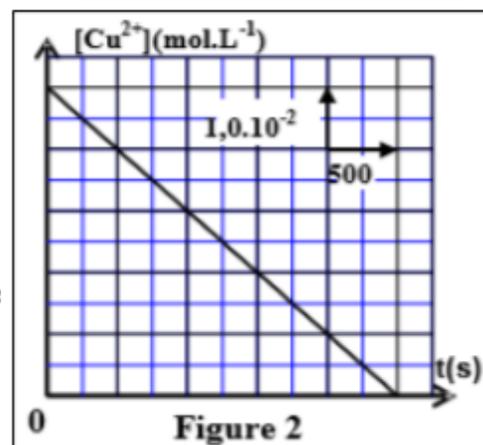
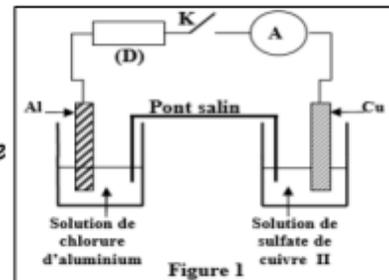
## Exercice 7

On avait découvert la pile qui met en œuvre les couples de type " Ion métal/Métal" à une époque où l'évolution du télégraphe nécessitait un besoin de sources de courant électrique continu. L'objectif de cette partie est l'étude de la pile Cuivre-Aluminium . Données : - Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  - Masse molaire atomique de l'élément aluminium :  $M = 27\text{g.mol}^{-1}$ . - Constante d'équilibre associée à l'équation  $3\text{Cu}_s + 2\text{Al}^{3+}_{aq} \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+}_{aq} + 2\text{Al}_s$  est :  $K=10^{-20}$  .

On réalise la pile Cuivre-Aluminium en reliant deux demi- piles par un pont salin de chlorure d'ammonium. La première demi- pile est constituée d'une lame de cuivre partiellement immergée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre 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 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  $[\text{Cu}^{2+}]$  des ions cuivre existant dans la première demi- pile en fonction du temps .



1. 1.1- En utilisant le critère d'évolution spontanée, déterminer le sens d'évolution du système chimique constituant la pile .
- 1.2- Donner la représentation conventionnelle de la pile étudiée.
2. 2.1- Exprimer la concentration  $[\text{Cu}^{2+}]$  à un instant  $t$  en fonction de  $t$  ,  $C_0$  ,  $I$  ,  $V$  et  $F$ .
- 2.2- En déduire la valeur de l'intensité  $I$  du courant électrique qui passe dans le circuit .
- 3- La pile est entièrement usée à une date  $t_c$  .Déterminer, en fonction de  $t_c$  ,  $F$  ,  $I$  et  $M$ , la variation  $\Delta m$  de la masse de la lame d'aluminium lorsque la pile est entièrement usée. Calculer  $\Delta m$  .

## Exercice 8

On réalise la pile plomb – argent en plongeant une plaque du plomb Pb (s) de masse  $m_0 = 45$  g dans un bécher contenant  $V_1 = 200$  mL de solution de nitrate de plomb ( $Pb_{(aq)}^{2+} + 2NO_{3(aq)}^-$ ) de concentration initiale  $C_1 = 0,10$  mol/L. et une plaque d'argent Ag (s) de masse  $m_0 = 10$  g dans un bécher contenant  $V_2 = 200$  mL de solution de nitrate d'argent ( $Ag_{(aq)}^+ + NO_{3(aq)}^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,05$  mol/L. Le voltmètre indique lorsqu'il est installé entre les pôles de la pile que le pôle négatif est la plaque de plomb

1. faire un dessin de cette pile, indiquant le sens du courant électrique et le sens des électrodes,
2. Ecrivez les deux demi-équation de la réaction qui se produit à côté de chaque électrode, puis en déduire l'équation.
3. Calculer le quotient de la réaction dans l'état initial et en déduire le sens l'évolution spontanée de la pile
4. Calculez la variation de la masse de la plaque de plomb en notant que la durée de fonctionnement du générateur est de 1h et que le courant dans la pile pendant cette période est de  $I = 0.1$  A.
5. Quelle est la quantité maximale d'électricité pour cette pile
6. Combien de temps cette pile peut-elle fonctionner?

## Exercice 9

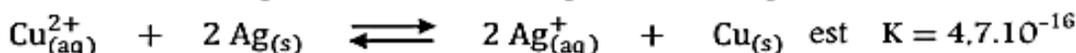
Pour étudier la pile cuivre – argent au cours de son fonctionnement, un chimiste utilise :

- un fil de cuivre ;
- un fil d'argent ;
- une solution de sulfate de cuivre  $Cu_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$  de concentration molaire  $C_1 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> ;
- une solution de nitrate d'argent  $Ag_{(aq)}^+ + NO_{3(aq)}^-$  de concentration molaire  $C_2 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> ;
- un pont salin ;
- un résistor, un ampèremètre et un interrupteur.

Lorsque le chimiste ferme le circuit, il observe le passage d'un courant électrique d'intensité constante  $I = 12$  mA. L'ampèremètre indique que le sens du courant est de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre.

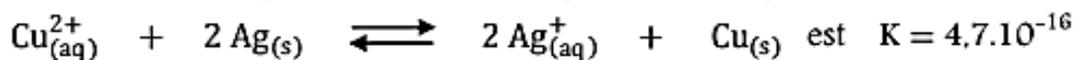
### Données :

- Les couples mis en jeu :  $Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$  et  $Ag_{(aq)}^+ / Ag_{(s)}$  ;
- $1F = 96500$  C.mol<sup>-1</sup> ;
- $M(Ag) = 108$  g.mol<sup>-1</sup> ;
- La constante d'équilibre associée à l'équation chimique :



### Données :

- Les couples mis en jeu :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$  et  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$  ;
- $1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ;
- $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- La constante d'équilibre associée à l'équation chimique :



1. Calculer le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  à l'état initial puis montrer, en appliquant le critère d'évolution spontanée, que le sens d'évolution prévu est le sens inverse.
2. Identifier l'électrode positive de la pile étudiée.
3. Donner le schéma conventionnel de cette pile.
4. Ecrire les équations des réactions aux électrodes.
5. La masse d'argent déposé au cours du fonctionnement de la pile est  $m = 0,194 \text{ g}$ .  
Montrer que l'expression de la durée de fonctionnement de la pile est  $\Delta t = \frac{m \cdot F}{M(\text{Ag}) I}$ .  
Calculer  $\Delta t$  en heures (h).
6. Déterminer la valeur de la quantité d'électricité  $Q$ , qui traverse le résistor pendant la durée  $\Delta t$ .

## Exercice 10

On se propose d'étudier la pile nickel-argent, pour ce fait on réalise le montage expérimental représenté sur la figure 1 ci-dessous. L'ampèremètre a indiqué un courant constant  $I = -60 \text{ mA}$ .

Données : - les deux solutions ont la même concentration  $C$  et le même volume  $V$ .

- Constante de Faraday:  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

- Masses molaires :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$

- 1) Déterminer la polarité de cette pile en justifiant votre réponse.
- 2) Donner le schéma conventionnel de la pile étudiée.
- 3) Citer deux rôles du pont salin.
- 4) Identifier les deux couples mis en jeu.
- 5) Ecrire la demi-équation de la réaction se produisant au voisinage de chaque électrode, et en déduire l'équation bilan au cours du fonctionnement de la pile.
- 6) Exprimer le quotient réactionnel initial  $Q_{r,i}$  en fonction de  $C$ .
- 7) Dresser le tableau d'avancement de cette réaction.

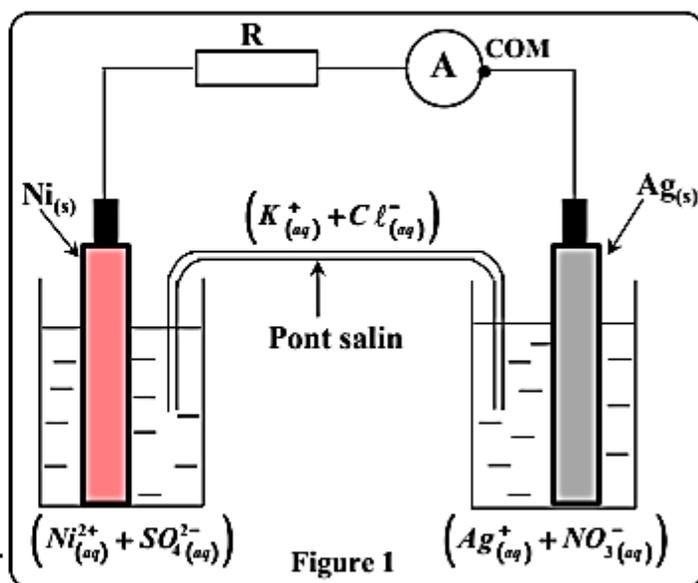


Figure 1

- 8) Sachant que la masse de l'électrode de nickel immergée dans la solution est  $m = 0,578 \text{ g}$ , déterminer, en heures, la durée nécessaire pour que la partie immergée de l'électrode de nickel disparaisse totalement.
- 9) Calculer, à la fin de la réaction la masse de l'argent déposée.

# Exercice 11

## Chimie « critère de l'évolution spontanée & fonctionnement d'une pile » 7,00 points

Les deux parties sont indépendantes

**Partie A :** « Critère de l'évolution d'un système chimique »

Données : Couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $\text{pK}_{a1} = 4,8$  ; Couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  :  $\text{pK}_{a2} = 9,2$

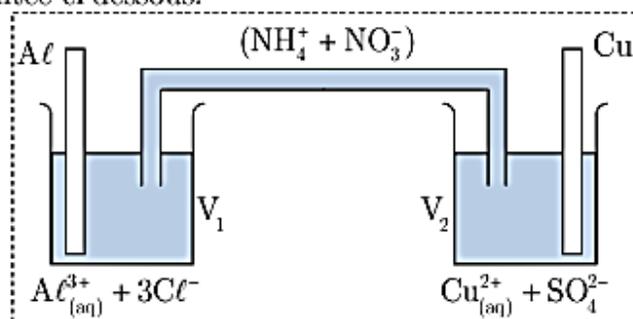
On prépare le mélange suivant :

- $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_2 = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration  $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_3 = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration  $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_4 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniaque de concentration  $C_4 = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 0,25 1. Ecrire l'équation de la réaction en considérant que l'acide éthanoïque est un réactif.
- 0,50 2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 0,50 3. Calculer le quotient initial de réaction. En déduire le sens de l'évolution du système.

**Partie B :** « Etude d'une pile aluminium – cuivre »

On considère la pile représentée ci-dessous.



**Figure1 : Schéma de la pile**

Données : Les volumes des solutions dans les deux demi-piles valent :  $V_1 = V_2 = 50 \text{ mL}$

La concentration effective initiale :  $[\text{Cu}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Lorsqu'on branche un voltmètre électronique avec sa borne COM reliée à l'électrode d'aluminium, on mesure une différence de potentiel  $U = +1,6 \text{ V}$ .

On donne :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  et  $M(\text{Al}) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$

- 0,50 1. Quelle est la polarité de la pile ?
- 0,50 2. On relie la pile à un petit moteur électrique.
- 0,50 2.1. Faire un schéma du dispositif. Indiquer le sens du courant dans le circuit.
- 0,50 2.2. Préciser la nature et le sens des porteurs de charges dans ce circuit.
- 1,00 3. Donner les équations des réactions qui se produisent aux électrodes. Préciser où ont lieu l'oxydation et la réduction. Identifier l'anode et la cathode.
- 0,75 4. Écrire l'équation de l'oxydoréduction spontanée qui se produit dans la pile.
- 1,00 5. La pile fonctionne pendant 1,0 heure en débitant un courant d'intensité 50 mA.
- 1,00 5.1. Calculer la variation  $\Delta m(\text{Al})$  de la masse d'aluminium métallique.
- 1,00 5.2. Calculer la variation de concentration  $\Delta[\text{Cu}^{2+}]$  en ions cuivre II  $\text{Cu}^{2+}$ .