

## EXERCICE 1

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

- un bêcher 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 bêcher 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 :

- $1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ;
- Constante d'équilibre associée à l'équation  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  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' ce qu'il 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 2

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.

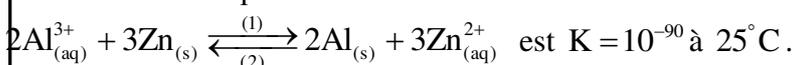
On réalise la pile Aluminium – Zinc en plongeant une plaque d'aluminium dans un bêcher contenant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de chlorure d'aluminium  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  de concentration molaire initiale  $C_1 = [\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et une plaque de zinc dans un autre bêcher 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  $C_2 = [\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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  $M(\text{Al}) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- La constante de Faraday :  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

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  $Q_{r,i}$  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.

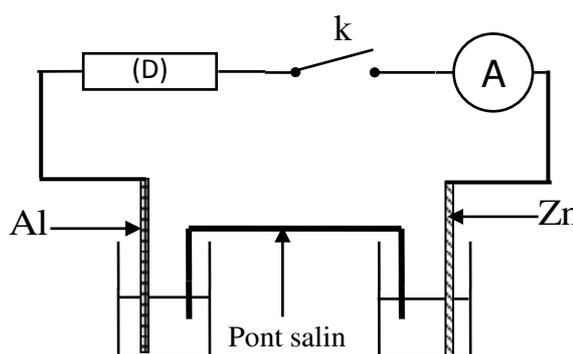


Figure 1

3-Trouver, lorsque la pile est totalement épuisée :

3-1- la concentration des ions aluminium dans la solution de chlorure d'aluminium.

3-2- la durée  $\Delta t$  du fonctionnement de la pile.

### EXERCICE 3

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 de la réaction entre le métal cuivre et les ions aluminium  $3\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Al}_{(aq)}^{3+} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 3\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Al}_{(s)}$  est  $K = 10^{-20}$  .

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

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  $[\text{Cu}^{2+}]$  des ions cuivre II 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  $\Delta m$  .

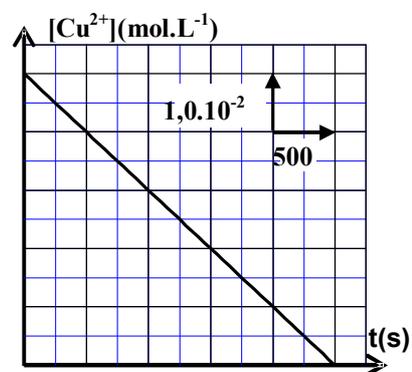
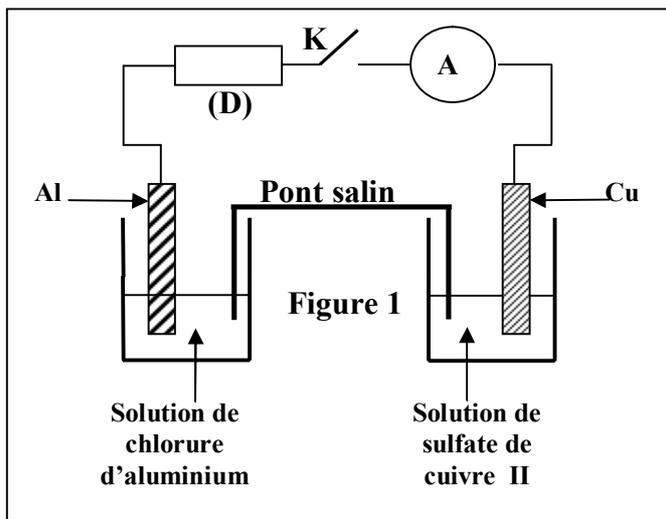


Figure 2

### EXERCICE 4

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 :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$  . - Constante de Faraday :  $1F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

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 :  $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration molaire initiale  $C_1 = [\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 3.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ , 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 :  $\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration molaire initiale  $C_2 = [\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 0,3 \text{mol.L}^{-1}$ . 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 5 : Pile de concentration

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

La pile représentée dans la figure (2) est constituée de :

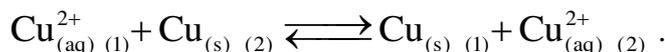
- Un bécher ① contenant un volume  $V_1 = 50\text{mL}$  de solution ( $S_1$ ) de sulfate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_1$  dans laquelle est plongée une partie d'une lame de cuivre ( $L_1$ ).
- Un bécher ② contenant un volume  $V_2 = V_1$  de solution ( $S_2$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

	Expérience (a)		Expérience (b)	
Concentration (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$C_1 = 0,010$	$C_2 = 0,10$	$C_1 = 0,10$	$C_2 = 0,10$
Intensité $I$ de courant (en mA)	$I_1 = 140$		$I_2 = 0$	

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

1- Dédurre 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.

2- On s'intéresse à l'expérience (a) et on prend pour origine des dates ( $t=0$ ) l'instant où l'on ferme l'interrupteur.

2.1- indiquer le pôle positif de la pile en justifiant la réponse.

2.2- 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. Calculer le taux d'avancement de la réaction à l'instant  $t=30\text{min}$ .

2.3- 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.

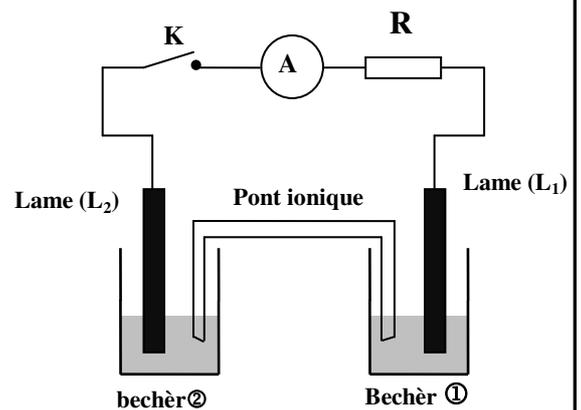


Figure2