BURHAN

Transformations spontanées dans les piles et récupération d'énergie : exercices, niveau examen

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/piles-et-recuperation-d-energie/exercices/examen

Chapitre	Palier	Exercices
Transformations spontanées dans les piles et récupération d'énergie	Niveau examen	5

Exercice 1 6,75 pts

Pile étain-plomb, puis charge d'une pile plomb-cuivre

Les piles étain-plomb ont une constante d'équilibre proche de 1 : selon les concentrations choisies, l'une ou l'autre lame peut devenir l'anode. On étudie une telle pile, puis la relation entre la charge débitée par une pile plomb-cuivre et l'avancement de sa transformation. Les deux parties sont indépendantes.

À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la réaction d'équation

$$\mathrm{Sn_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} + Pb_{(s)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 2{,}2$. Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Pb}) = 207{,}2\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

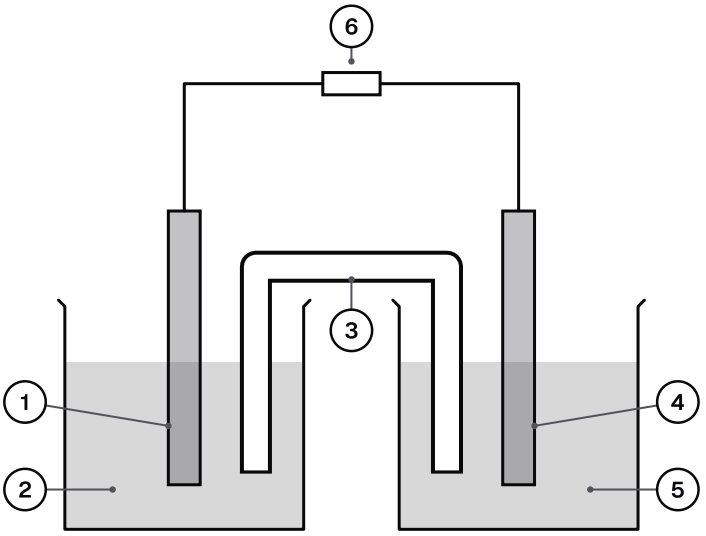
1. `0,5 pts`

Partie A : polarité prévue par le critère

Une lame d'étain trempe dans une solution d'ions $\mathrm{Sn^{2+}}$, une lame de plomb dans une solution d'ions $\mathrm{Pb^{2+}}$. Un pont salin contenant du nitrate de potassium assure la jonction entre les deux solutions, et un conducteur ohmique relie les lames : le document représente ce montage. Les concentrations initiales sont données dans le tableau.

Ion	$\mathrm{Sn^{2+}}$	$\mathrm{Pb^{2+}}$
concentration initiale ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	$0{,}50$	$0{,}10$

Exprimer puis calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.



Montage de la pile étain-plomb fermée sur un conducteur ohmique.

1 : lame d'étain Sn
2 : solution d'ions étain (II)
3 : pont salin au nitrate de potassium
4 : lame de plomb Pb
5 : solution de nitrate de plomb (II)
6 : conducteur ohmique

INDICE

Le quotient de réaction suit l'équation telle qu'elle est écrite, sans les métaux solides.

CORRIGÉ

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Sn^{2+}}]_0}{[\mathrm{Pb^{2+}}]_0}$$
$$= \frac{0{,}50}{0{,}10}$$
$$= 5{,}0$$

Le quotient de réaction initial vaut $5{,}0$.

2. 0,75 pts

Prévoir le sens d'évolution spontanée du système et écrire l'équation bilan du fonctionnement de la pile.

INDICE

Comparer le quotient initial à la constante d'équilibre ; le bilan s'écrit dans le sens trouvé.

CORRIGÉ

On a $Q_{r,i} > K$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens inverse de l'équation écrite. Le plomb est oxydé et les ions étain (II) sont réduits :

$$\mathrm{Pb_{(s)}} + \mathrm{Sn^{2+}_{(aq)}} \longrightarrow \mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Sn_{(s)}}$$

La pile fonctionne donc dans le sens de l'oxydation du plomb par les ions étain (II).

3. 0,5 pts

Nommer alors l'anode et la cathode, indiquer les pôles et le trajet des électrons dans les fils.

INDICE

Repérer le métal oxydé dans le bilan écrit à la question précédente.

CORRIGÉ

Le plomb est oxydé : la lame de plomb est l'anode, pôle négatif. Les ions étain (II) sont réduits sur la lame d'étain, qui est la cathode, pôle positif.

Les électrons quittent la lame de plomb, traversent le conducteur ohmique et arrivent sur la lame d'étain.

4. 0,75 pts

Écrire les demi-équations des réactions aux électrodes.

INDICE

Une demi-équation par couple, chacune avec la double flèche.

CORRIGÉ

À l'anode :

$$\mathrm{Pb_{(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-}$$

À la cathode :

$$\mathrm{Sn^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Sn_{(s)}}$$

Les deux demi-équations échangent le même nombre d'électrons, deux.

5. 0,5 pts

Écrire le schéma conventionnel de la pile étudiée.

INDICE

Le pôle négatif s'écrit à gauche du schéma.

CORRIGÉ

$$\ominus\ \mathrm{Pb}\,|\,\mathrm{Pb^{2+}}\,\|\,\mathrm{Sn^{2+}}\,|\,\mathrm{Sn}\ \oplus$$

La demi-pile plomb, pôle négatif, est écrite à gauche, la demi-pile étain à droite.

6. 0,75 pts

Un élève veut construire une pile étain-plomb dont la lame d'étain soit l'anode. Proposer des concentrations initiales qui conviennent, puis une mesure simple qui permet de vérifier la polarité obtenue.

INDICE

Comparer le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre ; penser à un appareil qui mesure une tension entre les lames.

CORRIGÉ

Concentrations. Il faut $Q_{r,i} < K$ pour que l'étain soit oxydé. Par exemple, avec $[\mathrm{Sn^{2+}}]_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Pb^{2+}}]_0 = 0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{0{,}10}{0{,}50} \\ &= 0{,}20 \end{aligned}$$

On a alors $Q_{r,i} < K$: le sens direct se produit, l'étain est oxydé et sa lame devient l'anode.

Vérification. On branche un voltmètre seul entre les lames, borne V sur la lame de plomb et borne COM sur la lame d'étain. Une valeur positive montre que le plomb est le pôle positif.

Conclusion. Des ions plomb (II) plus concentrés que les ions étain (II) font de la lame d'étain l'anode, ce que confirme un affichage positif du voltmètre ainsi branché.

7. 0,75 pts

Partie B : charge débitée et avancement

On étudie maintenant une autre pile, plomb-cuivre : sa lame de plomb est l'anode. À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, sa réaction a pour constante d'équilibre $K' = 8 \times 10^{15}$: cette valeur très grande garde le système loin de l'équilibre pendant tout le fonctionnement étudié. L'équation bilan du fonctionnement est :

$$\mathrm{Pb_{(s)}} + \mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} \longrightarrow \mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Cu_{(s)}}$$

La pile débite un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt ; on note x l'avancement atteint.

Dresser le tableau d'avancement en y ajoutant la quantité d'électrons échangés, et montrer que $n(\mathrm{e^-}) = 2\,x$.

INDICE

Partir de la demi-équation de l'anode : elle donne le nombre d'électrons libérés par chaque atome de plomb oxydé.

CORRIGÉ

À l'anode, chaque atome de plomb cède deux électrons :

$$\mathrm{Pb_{(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-}$$

Lorsque l'avancement vaut x, x mole de plomb est oxydée, donc $2\,x$ mole d'électrons est échangée. Les quantités initiales sont notées n_1 à n_4.

État	Pb	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$\mathrm{Pb^{2+}}$	Cu	$n(\mathrm{e^-})$
initial	n_1	n_2	n_3	n_4	0
en cours	$n_1 - x$	$n_2 - x$	$n_3 + x$	$n_4 + x$	$2\,x$

La dernière colonne du tableau établit que la quantité d'électrons échangés est le double de l'avancement.

8. 0,75 pts

Montrer que $I \cdot \Delta t = z \cdot x \cdot \mathcal{F}$, et préciser la valeur de z pour cette pile.

INDICE

Chercher deux expressions de la charge débitée par la pile.

CORRIGÉ

Charge et intensité. À intensité constante, la charge débitée est $Q = I \cdot \Delta t$.

Charge et électrons. Une mole d'électrons porte, en valeur absolue, la charge $\mathcal{F}$: $Q = n(\mathrm{e}^-) \cdot \mathcal{F}$.

Avancement. Avec $n(\mathrm{e}^-) = 2\,x$:

$$I \cdot \Delta t = 2\,x \cdot \mathcal{F}$$

Conclusion. La relation $I \cdot \Delta t = z \cdot x \cdot \mathcal{F}$ est établie, avec $z = 2$ électrons échangés dans le bilan.

9. 0,5 pts

La pile débite $I = 30{,}0\,\mathrm{mA}$ pendant $\Delta t = 4{,}00\,\mathrm{h}$. Calculer la charge Q débitée et l'avancement x atteint.

INDICE

Convertir l'intensité en ampères et la durée en secondes avant d'utiliser la relation établie.

CORRIGÉ

La durée vaut :

$$\begin{aligned} \Delta t &= 4{,}00 \times 3\,600\,\mathrm{s} \\ &= 14\,400\,\mathrm{s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 3{,}00 \times 10^{-2} \times 14\,400 \\ &= 432\,\mathrm{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{432}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 2{,}24 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

La pile a débité $432\,\mathrm{C}$ et l'avancement atteint vaut $2{,}24 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.

10. 0,5 pts

Calculer la variation de masse de chacune des deux lames pendant ces quatre heures.

INDICE

Le tableau d'avancement donne la quantité de plomb consommée et celle de cuivre formée ; conserver la charge non arrondie.

CORRIGÉ

La lame de plomb perd x mole de plomb :

$$\begin{aligned}\Delta m_{\mathrm{Pb}} &= -\frac{Q \cdot M(\mathrm{Pb})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= -\frac{432 \times 207{,}2}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= -0{,}464\,\mathrm{g}\end{aligned}$$

La lame de cuivre gagne x mole de cuivre :

$$\begin{aligned}\Delta m_{\mathrm{Cu}} &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Cu})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{432 \times 63{,}5}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}142\,\mathrm{g}\end{aligned}$$

En quatre heures, la lame de plomb perd $0{,}464\,\mathrm{g}$ et la lame de cuivre gagne $0{,}142\,\mathrm{g}$.

11. 0,5 pts

La solution d'ions cuivre (II) a un volume $V = 150\,\mathrm{mL}$ et une concentration initiale $[\mathrm{Cu^{2+}}]_0 = 0{,}250\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Calculer la concentration en ions cuivre (II) au bout des quatre heures.

INDICE

Le tableau d'avancement donne la quantité d'ions cuivre (II) restante ; la diviser par le volume.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}n(\mathrm{Cu^{2+}})_0 &= 0{,}250 \times 0{,}150 \\ &= 3{,}75 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n(\mathrm{Cu^{2+}})_f &= n(\mathrm{Cu^{2+}})_0 - x \\ &= 3{,}75 \times 10^{-2} - 2{,}24 \times 10^{-3} \\ &= 3{,}53 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\mathrm{Cu^{2+}}] &= \frac{n(\mathrm{Cu^{2+}})_f}{V} \\ &= \frac{3{,}53 \times 10^{-2}}{0{,}150} \\ &= 0{,}235\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

Au bout de quatre heures, la concentration en ions cuivre (II) est de $0{,}235\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Exercice 2 6,75 pts

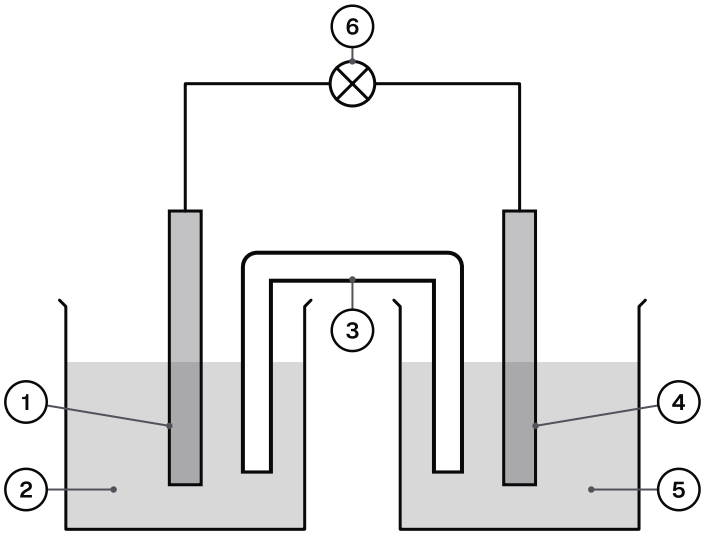
Pile nickel-cuivre : fonctionnement et durée maximale

Une pile nickel-cuivre alimente une petite lampe de démonstration. Le document représente sa constitution. On étudie son fonctionnement, puis la durée pendant laquelle elle peut éclairer. Les deux parties sont indépendantes.

À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la réaction d'équation

$$\mathrm{Ni_{(s)}} + \mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{Ni^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Cu_{(s)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 9 \times 10^{19}$. Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Ni}) = 58{,}7\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.



Constitution de la pile nickel-cuivre qui alimente la lampe.

1 : lame de nickel Ni

2 : solution de sulfate de nickel (II)

4 : lame de cuivre Cu

5 : solution de sulfate de cuivre (II)

6 : lampe

1. 0,5 pts

Partie A : prévoir le fonctionnement de la pile

Nommer la partie numérotée 3 du document et indiquer deux de ses rôles.

INDICE

Penser au circuit électrique et à la neutralité des solutions.

CORRIGÉ

La partie 3 est le pont salin. Il ferme le circuit électrique entre les deux solutions, et ses ions migrent pour maintenir chaque solution électriquement neutre pendant le fonctionnement. Il empêche en outre le mélange des ions cuivre (II) avec la lame de nickel.

Le pont salin assure ainsi la fermeture du circuit et la neutralité des deux solutions.

2. 0,75 pts

Les concentrations initiales sont $[\mathrm{Ni^{2+}}]_0 = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Cu^{2+}}]_0 = 0{,}25\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Calculer $Q_{r,i}$. Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ?

INDICE

Les métaux solides ne figurent pas dans le quotient de réaction ; comparer le résultat à la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{Ni^{2+}}]_0}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_0} \\ &= \frac{2{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}25} \\ &= 8{,}0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

On a $Q_{r,i} < K$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct, avec oxydation du nickel par les ions cuivre (II).

3. 0,75 pts

En déduire les pôles de la pile, puis le sens de déplacement des électrons, du courant et des ions du pont salin.

INDICE

Le métal oxydé désigne l'anode ; dans le pont, chaque bécher doit rester électriquement neutre.

CORRIGÉ

Puisque le nickel s'oxyde, sa lame joue le rôle d'anode, reliée au pôle $\ominus$; la lame de cuivre, cathode, constitue le pôle $\oplus$.

Les électrons, libérés sur le nickel, traversent la lampe et rejoignent le cuivre ; le courant parcourt la lampe en sens opposé. Dans le pont salin, les cations rejoignent le bécher de cuivre, où les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ disparaissent, et les anions le bécher de nickel.

La lame de cuivre est le pôle positif, par lequel le courant sort de la pile vers la lampe.

4. 0,75 pts

Écrire les demi-équations de l'anode et de la cathode, puis le bilan du fonctionnement.

INDICE

Une double flèche pour chaque couple ; une seule flèche, sans électron, pour le bilan.

CORRIGÉ

À l'anode :

$$\mathrm{Ni_{(s)} \rightleftharpoons Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$$

À la cathode :

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}}$$

$$\mathrm{Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

Le bilan, qui échange deux électrons, s'écrit dans le sens direct prévu par le critère.

5. 0,5 pts

Donner le schéma conventionnel de cette pile.

INDICE

Commencer, à gauche, par la demi-pile du pôle négatif.

CORRIGÉ

$$\mathrm{\ominus\ Ni\,|\,Ni^{2+}\,\|\,Cu^{2+}\,|\,Cu\ \oplus}$$

La demi-pile nickel, anode et pôle négatif, est écrite à gauche.

6. 1 pts

Partie B : capacité et durée d'éclairage

On considère une pile nickel-cuivre dont la lame de nickel est l'anode, d'équation bilan :

$$\mathrm{Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

La solution d'ions cuivre (II) a un volume $V = 180\,\mathrm{mL}$ et une concentration initiale $[\mathrm{Cu^{2+}}]_0 = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; la lame de nickel a une masse initiale $m_0 = 6{,}00\,\mathrm{g}$. La constante d'équilibre est très grande : la transformation s'arrête quand le réactif limitant est épuisé.

À l'aide d'un tableau d'avancement, identifier le réactif limitant et calculer l'avancement maximal $x_{\max}$.

INDICE

Calculer les deux quantités de réactifs, l'une avec une masse molaire, l'autre avec un volume ; les comparer en tenant compte des coefficients.

CORRIGÉ

Quantités initiales.

$$n(\mathrm{Ni})_0 = \frac{6{,}00}{58{,}7} = 0{,}102\,\mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{Cu^{2+}})_0 = 0{,}200 \times 0{,}180 = 3{,}60\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

Tableau d'avancement. n_1 et n_2 sont les quantités initiales d'ions nickel (II) et de cuivre.

État	Ni	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$\mathrm{Ni^{2+}}$	Cu	$n(\mathrm{e^-})$
initial	$0{,}102$	$3{,}60\times10^{-2}$	n_1	n_2	0
final	$0{,}102 - x_{\max}$	$3{,}60\times10^{-2} - x_{\max}$	$n_1 + x_{\max}$	$n_2 + x_{\max}$	$2\,x_{\max}$

Réactif limitant. Les ions cuivre (II) s'épuisent les premiers :

$$x_{\max} = 3{,}60\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

Conclusion. L'ion cuivre (II) est le réactif limitant et l'avancement maximal vaut $3{,}60\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

7. 0,5 pts

Calculer la capacité $Q_{\max}$ de la pile.

INDICE

La capacité est la charge débitée jusqu'à l'avancement maximal ; deux électrons sont échangés par réaction.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{\max} &= 2\,x_{\max}\cdot\mathcal{F} \\ &= 2\times 3{,}60\times 10^{-2} \\ &\quad\times 9{,}65\times 10^{4} \\ &= 6{,}95\times 10^{3}\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

La capacité de la pile vaut $6{,}95\times 10^{3}\ \mathrm{C}$.

8. 0,75 pts

La pile débite un courant d'intensité constante $I = 50{,}0\ \mathrm{mA}$. Calculer sa durée maximale de fonctionnement, en heures.

INDICE

À intensité constante, la durée maximale relie la capacité à l'intensité ; une heure compte trois mille six cents secondes.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} \Delta t_{\max} &= \frac{Q_{\max}}{I} \\ &= \frac{6{,}95\times 10^{3}}{5{,}00\times 10^{-2}} \\ &= 1{,}39\times 10^{5}\ \mathrm{s} \end{aligned}$$

En divisant par $3\,600$: $\Delta t_{\max} \approx 38{,}6\ \mathrm{h}$.

La pile peut alimenter la lampe pendant environ $38{,}6\ \mathrm{h}$.

9. 0,5 pts

Calculer la masse de la lame de nickel lorsque la pile est usée.

INDICE

Le tableau d'avancement donne la quantité de nickel consommée à l'état final.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} m_f &= m_0 - x_{\max}\cdot M(\mathrm{Ni}) \\ &= 6{,}00 - 3{,}60\times 10^{-2}\times 58{,}7 \\ &= 3{,}89\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

Lorsque la pile est usée, la lame de nickel ne pèse plus que $3{,}89\ \mathrm{g}$.

10. `0,75 pts`

Pour vérifier que l'intensité reste constante pendant le fonctionnement, on veut la mesurer. Indiquer où et comment brancher un ampèremètre, et la valeur qu'il doit afficher.

INDICE

Un ampèremètre se branche en série ; le courant sort de la pile par un pôle précis.

CORRIGÉ

L'ampèremètre se branche en série avec la lampe, dans le circuit extérieur. Le courant sort de la pile par la lame de cuivre, pôle positif. Pour un affichage positif, la borne A est reliée du côté de la lame de cuivre. La borne COM est reliée du côté de la lampe et de la lame de nickel.

On relève l'intensité à intervalles réguliers : elle doit rester égale à $50{,}0\ \mathrm{mA}$ pendant tout le fonctionnement.

Exercice 3 6,25 pts

Pile plomb-cuivre : mesure de tension et suivi de masse

Un groupe d'élèves étudie une pile plomb-cuivre : ils l'identifient d'abord par une mesure au voltmètre, puis suivent la masse d'une lame pendant que la pile débite. Les deux parties sont indépendantes.

Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\,\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Pb}) = 207{,}2\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

1. 0,75 pts

Partie A : interpréter une mesure de tension

Cette pile associe une demi-pile plomb, couple $\mathrm{Pb^{2+}/Pb}$, et une demi-pile cuivre, couple $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$, reliées par un pont salin. Un voltmètre branché seul entre les lames, borne V sur la lame de plomb et borne COM sur la lame de cuivre, affiche $U = -0{,}50\,\mathrm{V}$.

En déduire la polarité de la pile et sa force électromotrice E.

INDICE

L'affichage est positif quand la borne V est reliée au pôle positif ; le voltmètre ne fait pratiquement pas débiter la pile.

CORRIGÉ

L'affichage est négatif : la borne V, reliée à la lame de plomb, n'est pas sur le pôle positif. La lame de cuivre est donc le pôle positif et la lame de plomb le pôle négatif.

Le voltmètre ne laisse passer qu'un courant négligeable : il mesure la tension à vide entre les pôles, la f.é.m. :

$$E = U_{PN} = -U$$
$$= 0{,}50\,\mathrm{V}$$

La pile a pour pôle positif la lame de cuivre, pour pôle négatif la lame de plomb, et sa force électromotrice est de $0{,}50\,\mathrm{V}$.

2. 0,5 pts

On ferme la pile sur un conducteur ohmique. Nommer l'anode et la cathode.

INDICE

Faire le lien entre pôle négatif et électrode où a lieu l'oxydation.

CORRIGÉ

L'anode d'une pile qui débite est son pôle négatif : c'est la lame de plomb, où le plomb est oxydé. La cathode est la lame de cuivre, pôle positif, où les ions cuivre (II) sont réduits.

3. 0,75 pts

Écrire la demi-équation de chaque lame et l'équation bilan correspondante.

INDICE

Oxydation du métal à l'anode, réduction du cation à la cathode ; vérifier que les électrons s'éliminent dans la somme.

CORRIGÉ

Sur la lame de plomb :

$$\mathrm{Pb_{(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$$

Sur la lame de cuivre :

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}}$$

$$\mathrm{Pb_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

Le bilan échange deux électrons et décrit l'oxydation du plomb par les ions cuivre (II).

4. 0,75 pts

Les concentrations initiales sont $[\mathrm{Pb^{2+}}]_0 = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Cu^{2+}}]_0 = 0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; à $25\,^\circ\mathrm{C}$, la réaction d'équation

$$\mathrm{Pb_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 8 \times 10^{15}$. Montrer que la polarité déduite de la mesure est celle que prévoit le critère d'évolution spontanée.

INDICE

Calculer le quotient de réaction initial, le comparer à la constante, puis chercher le métal oxydé.

CORRIGÉ

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Pb^{2+}}]_0}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_0} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}50} = 0{,}10$$

On a $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct, le plomb est oxydé et sa lame est l'anode, pôle négatif.

Le critère prévoit donc la même polarité que la mesure au voltmètre.

5. `0,5 pts`

Écrire le schéma conventionnel correspondant.

INDICE

La demi-pile du pôle négatif se place à gauche.

CORRIGÉ

$$\ominus\ \mathrm{Pb}\,|\,\mathrm{Pb^{2+}}\,\|\,\mathrm{Cu^{2+}}\,|\,\mathrm{Cu}\ \oplus$$

La demi-pile plomb, pôle négatif, est écrite à gauche, et la demi-pile cuivre, pôle positif, à droite.

6. 0,5 pts

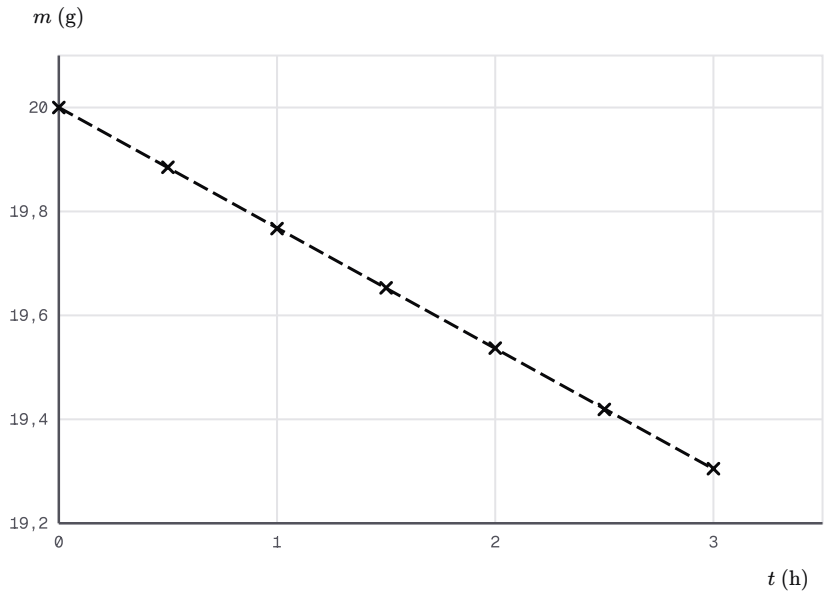
Partie B : suivi de la masse de l'anode

Une pile plomb-cuivre, dont la lame de plomb est l'anode, fonctionne selon l'équation bilan

$$\mathrm{Pb_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

et débite un courant d'intensité constante I. Toutes les demi-heures, on pèse la lame de plomb, rincée et séchée. Le document donne les mesures de sa masse m en fonction de la durée t de fonctionnement, avec la droite de modélisation.

Expliquer pourquoi la masse de la lame de plomb diminue.



Masse de la lame de plomb en fonction de la durée de fonctionnement : mesures et droite de modélisation.

Droite de modélisation calculée par moindres carrés sur 7 points : y = a x + b, avec a ≈ −0,2319 et b ≈ 20.

INDICE

Regarder ce que devient le plomb de la lame d'après le bilan.

CORRIGÉ

D'après le bilan, le plomb de l'anode est oxydé en ions $\mathrm{Pb^{2+}}$, qui passent en solution. La lame de plomb perd donc de la matière au fur et à mesure du fonctionnement.

La masse de la lame de plomb diminue parce que du plomb métallique se transforme en ions dissous.

7. `0,75 pts`

Relever le coefficient directeur a de la droite de modélisation et préciser son unité. Que représente $|a|$?

INDICE

Le coefficient est écrit dans la légende du document ; son unité est celle de l'ordonnée divisée par celle de l'abscisse.

CORRIGÉ

Le document donne $a \approx -0{,}232\,\mathrm{g\cdot h^{-1}}$: la masse diminue d'environ $0{,}232\,\mathrm{g}$ par heure.

$|a|$ représente la masse de plomb oxydée, donc perdue par la lame, pendant une heure de fonctionnement.

8. `1 pts`

À l'aide d'un tableau d'avancement, établir l'expression de la masse de la lame : $m(t) = m_0 - \dfrac{M(\mathrm{Pb})\cdot I}{2\,\mathcal{F}}\,t$, où m_0 est sa masse initiale.

INDICE

Relier la charge débitée pendant t à l'avancement par les électrons échangés, puis l'avancement à la masse de plomb consommée.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement. $n_0 = \dfrac{m_0}{M(\mathrm{Pb})}$; n_1 à n_3 sont les autres quantités initiales.

État	Pb	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$\mathrm{Pb^{2+}}$	Cu	$n(\mathrm{e^-})$
initial	n_0	n_1	n_2	n_3	0
date t	$n_0 - x$	$n_1 - x$	$n_2 + x$	$n_3 + x$	$2\,x$

Charge et avancement. La charge débitée pendant t s'écrit de deux façons :

$$\begin{aligned} I\cdot t &= n(\mathrm{e^-})\cdot\mathcal{F} \\ &= 2\,x\cdot\mathcal{F} \end{aligned}$$

d'où :

$$x = \frac{I\cdot t}{2\,\mathcal{F}}$$

Masse. $m(t) = (n_0 - x)\cdot M(\mathrm{Pb})$:

$$\begin{aligned} m(t) &= m_0 - x\cdot M(\mathrm{Pb}) \\ &= m_0 - \frac{M(\mathrm{Pb})\cdot I}{2\,\mathcal{F}}\,t \end{aligned}$$

Conclusion. La masse de la lame est une fonction affine décroissante de la durée, ce qui justifie la droite de modélisation.

9. `0,75 pts`

En déduire l'intensité I du courant débité par la pile.

INDICE

Identifier la pente de l'expression établie avec celle des mesures, après avoir exprimé cette dernière en grammes par seconde.

CORRIGÉ

Par identification, $|a| = \dfrac{M(\mathrm{Pb}) \cdot I}{2\,\mathcal{F}}$. En secondes, $|a| \approx \dfrac{0{,}232}{3\,600}\ \mathrm{g \cdot s^{-1}}$:

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\,\mathcal{F} \cdot |a|}{M(\mathrm{Pb})} \\ &= \frac{2 \times 9{,}65 \times 10^{4} \times 0{,}232}{3\,600 \times 207{,}2} \\ &= 6{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{A} \end{aligned}$$

La pile débite un courant d'intensité $I \approx 6{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{A}$, soit $60{,}0\ \mathrm{mA}$.

Exercice 4 6,25 pts

Pile bouton à l'oxyde d'argent d'une montre

De nombreuses montres fonctionnent avec une pile bouton à l'oxyde d'argent. Son électrolyte est une solution concentrée d'hydroxyde de potassium ; l'équation bilan de son fonctionnement est :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + Ag_2O_{(s)} \longrightarrow ZnO_{(s)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

On étudie la quantité d'électricité qu'une pile neuve peut débiter, puis sa durée d'usage dans une montre. Les deux parties sont indépendantes.

Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Zn}) = 65{,}4\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Ag}) = 107{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $1\ \mathrm{mA \cdot h} = 3{,}6\ \mathrm{C}$.

1. 0,5 pts

Partie A : capacité d'une pile neuve

Une pile neuve contient les masses de réactifs du tableau ; son étiquette indique sa capacité.

Grandeur	Valeur
masse de zinc	$0{,}250\ \mathrm{g}$
masse d'oxyde d'argent	$0{,}580\ \mathrm{g}$
capacité indiquée	$130\ \mathrm{mA \cdot h}$
tension nominale	$1{,}55\ \mathrm{V}$

Les demi-équations aux électrodes sont :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + 2\,HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons ZnO_{(s)} + H_2O_{(\ell)} + 2\,e^-}$$

$$\mathrm{Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(\ell)} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Ag_{(s)} + 2\,HO^-_{(aq)}}$$

Identifier l'espèce oxydée pendant le fonctionnement et en déduire l'électrode qui joue le rôle d'anode, ainsi que le pôle négatif de la pile.

INDICE

Chercher, dans le sens du fonctionnement, l'espèce qui cède des électrons.

CORRIGÉ

Dans le sens du bilan, le zinc se transforme en oxyde de zinc en cédant deux électrons : il est oxydé. L'électrode de zinc est donc l'anode de la pile.

L'anode d'une pile qui débite est son pôle négatif : le pôle négatif de la pile bouton est l'électrode de zinc.

2. 0,75 pts

Vérifier que la somme des deux demi-équations donne l'équation bilan, et donner le nombre z d'électrons échangés.

INDICE

Additionner membre à membre dans le sens du fonctionnement, puis éliminer les espèces présentes des deux côtés.

CORRIGÉ

On ajoute l'oxydation du zinc et la réduction de l'oxyde d'argent. Les deux électrons, les deux ions HO^- et la molécule d'eau apparaissent de part et d'autre : ils s'éliminent, et il reste l'équation bilan donnée.

Chaque fois que la réaction se produit une fois, deux électrons passent du zinc à l'oxyde d'argent : $z = 2$.

3. 1 pts

Calculer la masse molaire de l'oxyde d'argent. Dresser le tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal $x_{\max}$.

INDICE

Additionner les masses molaires des atomes de la formule ; convertir chaque masse en quantité de matière avant de comparer.

CORRIGÉ

Masse molaire.

$$M(\mathrm{Ag_2O}) = 2 \times 107{,}9 + 16{,}0 \\ = 231{,}8\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$$

Quantités initiales.

$$n(\mathrm{Zn})_0 = \frac{0{,}250}{65{,}4} \\ = 3{,}82 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{Ag_2O})_0 = \frac{0{,}580}{231{,}8} \\ = 2{,}50 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

Tableau d'avancement. Les produits sont absents à l'état initial.

État	Zn	$\mathrm{Ag_2O}$	ZnO	Ag	$n(\mathrm{e^-})$
initial	$3{,}82 \times 10^{-3}$	$2{,}50 \times 10^{-3}$	0	0	0
final	$3{,}82 \times 10^{-3} - x_{\max}$	$2{,}50 \times 10^{-3} - x_{\max}$	$x_{\max}$	$2\,x_{\max}$	$2\,x_{\max}$

Réactif limitant. L'oxyde d'argent s'épuise le premier :

$$x_{\max} = 2{,}50 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

Conclusion. L'oxyde d'argent est le réactif limitant, et l'avancement maximal vaut $2{,}50 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.

4. 0,5 pts

Calculer la capacité $Q_{\max}$ de la pile, en coulombs.

INDICE

La capacité est la charge débitée jusqu'à l'avancement maximal ; garder la masse d'oxyde d'argent dans le calcul pour éviter un arrondi.

CORRIGÉ

Avec $x_{\max} = \dfrac{m(\mathrm{Ag_2O})}{M(\mathrm{Ag_2O})}$:

$$\begin{aligned} Q_{\max} &= 2\,x_{\max} \cdot \mathcal{F} \\ &= \frac{2 \times 0{,}580 \times 9{,}65 \times 10^{4}}{231{,}8} \\ &= 483\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

La pile neuve peut débiter au plus $483\ \mathrm{C}$.

5. 0,5 pts

Exprimer cette capacité en $\mathrm{mA \cdot h}$ et la comparer à la valeur de l'étiquette. Proposer une explication de l'écart.

INDICE

Utiliser la correspondance entre milliampère-heure et coulomb donnée dans l'énoncé ; penser à l'état de la pile quand la montre s'arrête.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{\max} &= \frac{483}{3{,}6}\ \mathrm{mA \cdot h} \\ &= 134\ \mathrm{mA \cdot h} \end{aligned}$$

La valeur calculée dépasse un peu celle de l'étiquette, $130\ \mathrm{mA \cdot h}$. Une montre cesse de fonctionner avant l'épuisement complet de l'oxyde d'argent, quand la tension devient trop faible : le fabricant indique la charge réellement utilisable, légèrement inférieure à la capacité calculée.

6. 0,5 pts

Partie B : durée d'usage dans une montre

Une autre pile bouton de même technologie porte l'indication $165\ \mathrm{mA \cdot h}$. Exprimer cette capacité en coulombs.

INDICE

Un milliampère-heure est la charge débitée par un courant d'un milliampère pendant une heure.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q &= 165 \times 3{,}6\ \mathrm{C} \\ &= 594\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

Cette pile peut débiter $594\ \mathrm{C}$.

7. `0,75 pts`

La montre consomme en permanence un courant d'intensité $I = 6{,}00\,\mu\text{A}$. Calculer la durée d'usage de cette pile, en secondes puis en années ($1\,\text{an} = 3{,}15 \times 10^{7}\,\text{s}$).

INDICE

La durée d'usage relie la charge disponible à l'intensité, exprimée en ampères.

CORRIGÉ

Avec $I = 6{,}00 \times 10^{-6}\,\text{A}$:

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{Q}{I} \\ &= \frac{594}{6{,}00 \times 10^{-6}} \\ &= 9{,}90 \times 10^{7}\,\text{s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{9{,}90 \times 10^{7}}{3{,}15 \times 10^{7}}\,\text{ans} \\ &= 3{,}14\,\text{ans} \end{aligned}$$

La pile peut faire fonctionner la montre pendant environ $9{,}90 \times 10^{7}\,\text{s}$, soit un peu plus de trois ans.

8. `0,75 pts`

Calculer la masse de zinc consommée pendant cette durée d'usage.

INDICE

Relier la charge débitée à l'avancement par le nombre d'électrons échangés, puis l'avancement à la quantité de zinc consommée.

CORRIGÉ

D'après le bilan, $z = 2$ et une mole de zinc est consommée par mole d'avancement : $n(\text{Zn}) = x = \dfrac{Q}{2\,\mathcal{F}}$.

$$\begin{aligned} m(\text{Zn}) &= \frac{Q \cdot M(\text{Zn})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{594 \times 65{,}4}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}201\,\text{g} \end{aligned}$$

Pendant sa durée d'usage, la pile consomme $0{,}201\,\text{g}$ de zinc.

9. `0,5 pts`

La tension aux bornes de la pile reste pratiquement égale à $1{,}55\ \mathrm{V}$ pendant le fonctionnement. Calculer l'énergie électrique fournie à la montre pendant toute la durée d'usage.

INDICE

L'énergie électrique reçue par un dipôle dépend de la tension, de l'intensité et de la durée ; leur produit fait apparaître la charge.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} W &= U \cdot I \cdot \Delta t = U \cdot Q \\ &= 1{,}55\ \mathrm{V} \times 594\ \mathrm{C} \\ &= 921\ \mathrm{J} \end{aligned}$$

La pile fournit à la montre une énergie électrique d'environ $921\ \mathrm{J}$.

10. `0,5 pts`

Proposer une mesure qui permet de vérifier qu'une pile bouton de cette montre n'est pas usée.

INDICE

Penser à l'appareil qui mesure la tension d'une pile sans la faire débiter, et à la valeur attendue pour une pile en état de marche.

CORRIGÉ

On mesure sa force électromotrice avec un voltmètre branché seul entre ses deux faces : borne V sur la face du pôle positif, borne COM sur celle du pôle négatif.

Une valeur proche de $1{,}55\ \mathrm{V}$ indique une pile en état de marche ; une valeur nettement plus faible signale une pile usée, à remplacer et à déposer dans un point de collecte.

Exercice 5 6,75 pts

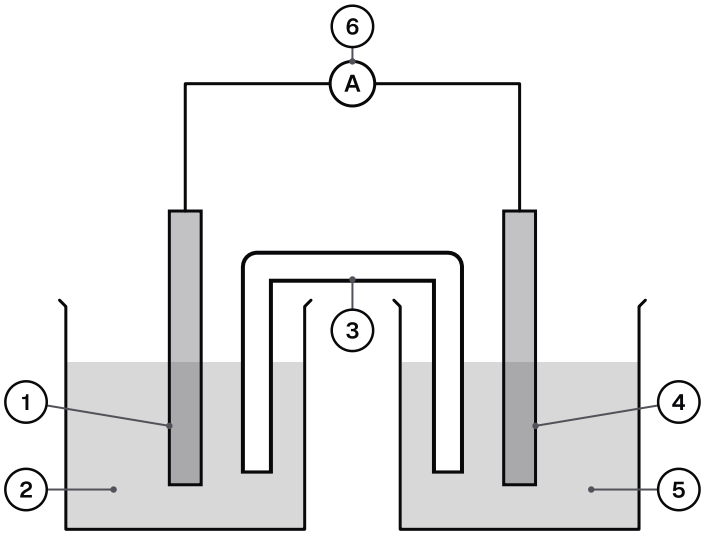
Pile zinc-nickel : montage, pile usée et réactifs restants

Des élèves réalisent une pile zinc-nickel et la ferment sur un ampèremètre. Le document représente le montage. On étudie son fonctionnement, puis l'état final de la pile usée. Les deux parties sont indépendantes.

À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la réaction d'équation

$$\mathrm{Zn_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 2 \times 10^{17}$. Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\,\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Zn}) = 65{,}4\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Ni}) = 58{,}7\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.



Montage de la pile zinc-nickel fermée sur un ampèremètre.

1 : lame de zinc Zn

2 : solution de sulfate de zinc

3 : pont salin au chlorure de potassium

4 : lame de nickel Ni

5 : solution de sulfate de nickel (II)

6 : ampèremètre

1. 0,5 pts

Partie A : prévoir et mesurer le fonctionnement

Les solutions ont pour concentrations initiales $[\mathrm{Zn^{2+}}]_0 = 0{,}400\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Ni^{2+}}]_0 = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Calculer $Q_{r,i}$ et en déduire l'anode de la pile.

INDICE

Comparer le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre, puis repérer le métal oxydé.

CORRIGÉ

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]_0}{[\mathrm{Ni^{2+}}]_0} = \frac{0{,}400}{0{,}200} = 2{,}00$$

On a $Q_{r,i} < K$: l'évolution spontanée a lieu dans le sens direct, c'est le zinc qui s'oxyde. La lame de zinc est l'anode.

2. 0,75 pts

Recopier le schéma du document et le compléter pour un affichage positif de l'ampèremètre : sens du courant dans les fils, borne A et borne COM de l'appareil.

INDICE

Le courant sort de la pile par un pôle précis, puis traverse l'ampèremètre.

CORRIGÉ

L'anode, la lame de zinc, est le pôle négatif ; la lame de nickel est le pôle positif. Dans le circuit extérieur, le courant sort de la pile par la lame de nickel et y revient par la lame de zinc. Sur le schéma, on le flèche de la lame de nickel vers l'ampèremètre.

Pour un affichage positif, on note la borne A de l'ampèremètre du côté de la lame de nickel et la borne COM du côté de la lame de zinc.

3. `0,75 pts`

Décrire le trajet des électrons et du courant dans le circuit extérieur, la migration des ions du pont salin, puis nommer les pôles de la pile.

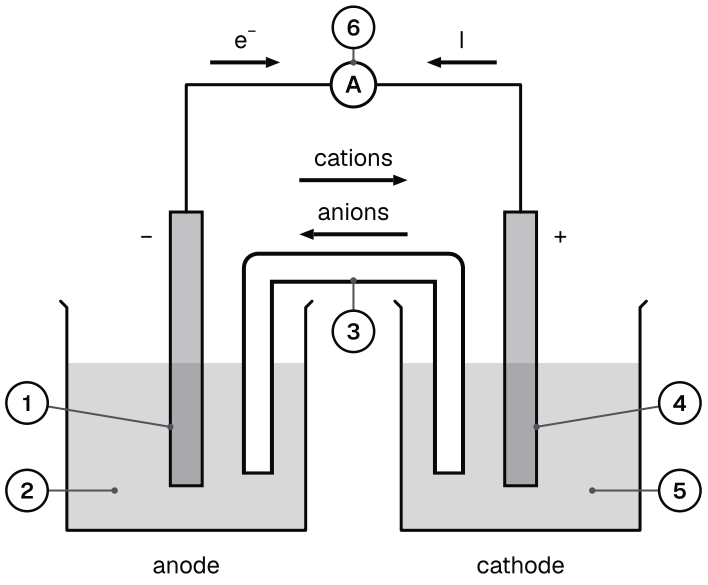
INDICE

Partir de l'anode trouvée ; dans le pont salin, chaque bécher doit rester électriquement neutre.

CORRIGÉ

Les électrons quittent la lame de zinc, traversent l'ampèremètre et arrivent sur la lame de nickel ; le courant circule en sens inverse dans le circuit extérieur. Dans le pont salin, les ions $\mathrm{K^+}$ vont vers le bécher de nickel, où des ions $\mathrm{Ni^{2+}}$ disparaissent, et les ions $\mathrm{Cl^-}$ vers le bécher de zinc.

Le pôle négatif est la lame de zinc et le pôle positif la lame de nickel, comme le résume le schéma.



Pile zinc-nickel fermée sur un ampèremètre : pôles, électrodes, électrons, courant et ions du pont salin.

1 : lame de zinc Zn

2 : solution de sulfate de zinc

3 : pont salin au chlorure de potassium

4 : lame de nickel Ni

5 : solution de sulfate de nickel (II)

6 : ampèremètre

4. 0,75 pts

Écrire les demi-équations aux électrodes et le bilan de la transformation de la pile.

INDICE

Oxydation du zinc d'un côté, réduction des ions nickel (II) de l'autre, chacune avec la double flèche.

CORRIGÉ

À l'anode :

$$\mathrm{Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$$

À la cathode :

$$\mathrm{Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}}$$

$$\mathrm{Zn_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}}$$

Le bilan, sans électron, est écrit avec une seule flèche dans le sens direct.

5. 0,5 pts

Représenter cette pile par son schéma conventionnel.

INDICE

Placer à gauche la demi-pile qui contient l'anode.

CORRIGÉ

$$\mathrm{\ominus\ Zn \,|\, Zn^{2+} \,\|\, Ni^{2+} \,|\, Ni\ \oplus}$$

La demi-pile zinc, pôle négatif, est écrite à gauche du schéma.

6. 0,75 pts

Partie B : composition de la pile usée

Dans une pile zinc-nickel dont la lame de zinc est l'anode, d'équation bilan

$$\mathrm{Zn_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}}$$

chaque solution a un volume $V = 100\,\mathrm{mL}$; les concentrations initiales sont $[\mathrm{Zn^{2+}}]_0 = 0{,}400\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Ni^{2+}}]_0 = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, et la lame de zinc a une masse initiale $m_0 = 5{,}00\,\mathrm{g}$. Dresser le tableau d'avancement et déterminer l'avancement maximal $x_{\max}$.

INDICE

Calculer la quantité de zinc avec sa masse molaire et les quantités d'ions avec le volume ; repérer le réactif qui s'épuise le premier.

CORRIGÉ

Quantités initiales.

$$n(\mathrm{Zn})_0 = \frac{5{,}00}{65{,}4} = 7{,}65\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{Ni^{2+}})_0 = 0{,}200\times0{,}100 = 2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{Zn^{2+}})_0 = 0{,}400\times0{,}100 = 4{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

Tableau d'avancement. La quantité initiale de nickel est notée n_1.

État	Zn	$\mathrm{Ni^{2+}}$	$\mathrm{Zn^{2+}}$	Ni	$n(\mathrm{e^-})$
initial	$7{,}65\times10^{-2}$	$2{,}00\times10^{-2}$	$4{,}00\times10^{-2}$	n_1	0
final	$7{,}65\times10^{-2}-x_{\max}$	$2{,}00\times10^{-2}-x_{\max}$	$4{,}00\times10^{-2}+x_{\max}$	$n_1+x_{\max}$	$2\,x_{\max}$

Réactif limitant. Les ions nickel (II) s'épuisent les premiers :

$$x_{\max} = 2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

Conclusion. L'ion nickel (II) est le réactif limitant et l'avancement maximal vaut $2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

7. `0,75 pts`

La pile est usée lorsque son quotient de réaction atteint K. Calculer la concentration en ions nickel (II) dans la pile usée et justifier que l'avancement final est pratiquement égal à $x_{\max}$.

INDICE

Écrire le quotient de réaction à l'équilibre ; la concentration en ions zinc (II) se lit dans le tableau quand le réactif limitant est presque épuisé.

CORRIGÉ

Quand presque tous les ions nickel (II) ont réagi, la quantité d'ions zinc (II) atteint $6{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$, quantité initiale augmentée de l'avancement maximal :

$$\begin{aligned}[\text{Zn}^{2+}]_f &\approx \frac{6{,}00 \times 10^{-2}}{0{,}100} \\ &\approx 0{,}600\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

À l'équilibre, $\dfrac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{[\text{Ni}^{2+}]_f} = K$:

$$\begin{aligned}[\text{Ni}^{2+}]_f &= \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{K} \\ &= \frac{0{,}600}{2 \times 10^{17}} \\ &= 3 \times 10^{-18}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Cette concentration est négligeable devant la concentration initiale, $0{,}200\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: les ions nickel (II) ont pratiquement disparu, et l'avancement final est pratiquement égal à $x_{\max}$.

8. 0,5 pts

Déterminer la composition finale de la pile usée : concentration en ions zinc (II), masse de la lame de zinc et masse de nickel déposée.

INDICE

Lire la dernière ligne du tableau d'avancement avec l'avancement maximal, puis convertir en concentration et en masses.

CORRIGÉ

La quantité finale d'ions zinc (II) vaut $4{,}00 \times 10^{-2} + x_{\max}$, soit $6{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$:

$$\begin{aligned}[\text{Zn}^{2+}]_f &= \frac{6{,}00 \times 10^{-2}}{0{,}100} \\ &= 0{,}600\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}m(\text{Zn})_f &= m_0 - x_{\max}\cdot M(\text{Zn}) \\ &= 5{,}00 - 2{,}00 \times 10^{-2} \times 65{,}4 \\ &= 3{,}69\,\text{g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}m(\text{Ni}) &= x_{\max}\cdot M(\text{Ni}) \\ &= 2{,}00 \times 10^{-2} \times 58{,}7 \\ &= 1{,}17\,\text{g}\end{aligned}$$

La pile usée contient des ions zinc (II) à $0{,}600\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une lame de zinc de $3{,}69\,\text{g}$; $1{,}17\,\text{g}$ de nickel s'est déposé sur la cathode.

9. 0,5 pts

Calculer la quantité d'électricité totale débitée par la pile jusqu'à son usure.

INDICE

La charge totale correspond à l'avancement maximal ; deux électrons sont échangés par réaction.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}Q_{\max} &= 2\,x_{\max}\cdot\mathcal{F} \\ &= 2 \times 2{,}00 \times 10^{-2} \\ &\quad \times 9{,}65 \times 10^{4} \\ &= 3{,}86 \times 10^{3}\,\text{C}\end{aligned}$$

Jusqu'à son usure, la pile débite $3{,}86 \times 10^{3}\,\text{C}$.

10. 1 pts

Question de synthèse. Un élève affirme : « quand une pile est usée, les cations qu'elle consomme ont tous disparu ». On compare la pile zinc-nickel à une pile étain-plomb, pour laquelle la réaction d'équation

$$\mathrm{Sn_{(s)}} + \mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{Sn^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Pb_{(s)}}$$

a pour constante $K' = 2{,}2$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Cette pile est préparée avec deux solutions de $100\,\mathrm{mL}$, à $[\mathrm{Sn^{2+}}]_0 = 0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Pb^{2+}}]_0 = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; ses lames sont en excès. Discuter l'affirmation de l'élève.

INDICE

Chercher l'état d'équilibre de la pile étain-plomb, puis le comparer à celui de la pile zinc-nickel.

CORRIGÉ

Sens d'évolution. Pour la pile étain-plomb :

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{0{,}100}{0{,}200} \\ &= 0{,}500 \end{aligned}$$

Il est inférieur à K' : l'étain est oxydé et les ions plomb (II) sont consommés.

Tableau d'avancement. Quantités en moles, pour des solutions de $0{,}100\,\mathrm{L}$:

État	Sn	$\mathrm{Pb^{2+}}$	$\mathrm{Sn^{2+}}$	Pb
initial	excès	$2{,}00\times10^{-2}$	$1{,}00\times10^{-2}$	excès
équilibre	excès	$2{,}00\times10^{-2}-x_{\text{éq}}$	$1{,}00\times10^{-2}+x_{\text{éq}}$	excès

Équilibre. Les volumes égaux se simplifient dans le quotient de réaction :

$$\begin{aligned} \frac{1{,}00\times10^{-2}+x_{\text{éq}}}{2{,}00\times10^{-2}-x_{\text{éq}}} &= 2{,}2 \\ 3{,}2\,x_{\text{éq}} &= 4{,}4\times10^{-2} \\ &\quad - 1{,}00\times10^{-2} \\ &= 3{,}4\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \\ x_{\text{éq}} &= \frac{3{,}4\times10^{-2}}{3{,}2} \\ &= 1{,}06\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \\ n(\mathrm{Pb^{2+}})_{\text{éq}} &= 2{,}00\times10^{-2} \\ &\quad - x_{\text{éq}} \\ &= 9{,}4\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

La pile étain-plomb usée garde près de la moitié de ses ions plomb (II).

Comparaison. Dans la pile zinc-nickel, $K = 2 \times 10^{17}$ est très grande : il reste environ $3 \times 10^{-18}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ d'ions nickel (II), quantité négligeable. Dans les deux piles, la lame en excès reste présente.

Conclusion. Une pile usée est une pile à l'équilibre. L'affirmation est approximativement vraie pour la pile zinc-nickel, de constante très grande, et fausse pour la pile étain-plomb.