

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 3A. Evolution spontanée d'un système chimique

CHAP 07-EXOS Evolution spontanée

Exercices en autonomie: QCM p.189/ER p190 à 193/EC n°29*-31*-34*-36*-38*-40*-42*-51*-56*

Exercices p.194 et suiv. : n°30-32-33-35-37-39-41-43-44-46-47-57-65-type BAC n°67-69

30 Donner les expressions des quotients de réaction des réactions suivantes :

- $\text{HF}_{(aq)} + \text{NH}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{F}^{-}_{(aq)} + \text{NH}_4^{+}_{(aq)}$
- $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 2 \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$
- $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$

Pour info



Le fluorure d'hydrogène HF est l'un des composés les plus dangereux qui soient !

$$30 \text{ a. } Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}] \times [\text{NH}_3]}$$

$$\text{b. } Q_r = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_4](c^0)^2}$$

$$\text{c. } Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

32 Dans un bécher, on introduit :

- 0,15 g de poudre de fer ;
- 0,15 g de poudre de cuivre ;
- 25 mL d'une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 25 mL d'une solution contenant des ions cuivre Cu^{2+} de concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Il se produit la réaction :



Sa constante d'équilibre est égale à $K = 1,0 \times 10^{-26}$.

- Calculer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$ et en déduire le sens d'évolution spontanée du système.

$$32 \text{ } Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1$$

On a $Q_r > K$ donc l'évolution a lieu dans le sens inverse.

33 L'équilibre chimique est atteint dans une solution dans laquelle se produit la réaction :



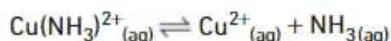
Les concentrations des espèces valent :

- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}]_{\text{éq}} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = 8,74 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Calculer la constante d'équilibre $K(T)$.

$$33 \text{ } Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times c^0} = \frac{1,26 \times 10^{-4} \times 1,26 \times 10^{-4}}{8,74 \times 10^{-4}} \\ Q_{r,\text{éq}} = K = 1,82 \times 10^{-5}$$

35 L'ion complexe amino-cuivre (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}_{(aq)}$ se dissocie selon la réaction :



On introduit une concentration initiale $c = 0,043 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}_{(aq)}$ dans de l'eau pure.

À l'état d'équilibre, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Calculer la constante d'équilibre $K(T)$.

$$35 \text{ } K(T) = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]_{\text{éq}} c^0} = 5,2 \times 10^{-3}$$

37 L'équation d'oxydoréduction dans une pile « Daniell » s'écrit :



- Écrire les demi-équations des réactions ayant lieu au niveau de chaque demi-pile et préciser leur nature.
- Quelle est la borne positive de la pile ?

39 Une pile est le siège de la transformation :



- Écrire les deux demi-équations correspondantes. En déduire la relation entre la quantité de matière d'électrons échangés et la quantité de matière d'argent qui a réagi.
- Lors du fonctionnement, la quantité d'ions argent qui a réagi vaut $n_{\text{Ag}^+} = 2,3 \times 10^{-4}$ mol. En déduire la capacité Q de la pile.

- Demi-pile cuivre : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ (réduction)
Demi-pile zinc : $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$ (oxydation)
- La borne positive est la lame de cuivre.

- $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{Pb}_{(\text{s})} = \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$
D'après la première demi-équation, on a $n_{\text{e}^-} = n_{\text{Ag}^+}$
- Lors du fonctionnement de la pile, il y a eu échange de $n_{\text{e}^-} = n_{\text{Ag}^+} = 2,3 \times 10^{-4}$ mol.
La capacité de la pile est donc :
 $Q = n_{\text{e}^-} \cdot F = 2,3 \times 10^{-4} \times 9,65 \times 10^4 = 22 \text{ C}$

41 Évolution et oxydoréduction

Effectuer un calcul

La réaction $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Sn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ a une constante d'équilibre K égale à $8,1 \times 10^{15}$.

On réalise les trois mélanges suivants.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
$[\text{Cu}^{2+}]_i$ (mol·L ⁻¹)	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$?
$[\text{Sn}^{2+}]_i$ (mol·L ⁻¹)	$7,8 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$

- Pour les mélanges 1 et 2, déterminer le sens d'évolution spontanée du système.
- Pour le mélange 3, quelle devrait être la valeur de $[\text{Cu}^{2+}]_i$ pour que le système soit à l'équilibre ? Est-elle acceptable ?

$$41 \text{ a. } Q_r = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\text{Mélange 1. } Q_r = \frac{7,8 \times 10^{-3}}{2,1 \times 10^{-4}} = 37 < K$$

donc l'évolution a lieu dans le sens direct.

$$\text{Mélange 2. } Q_r = \frac{8,1 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-2}} = 8,1 \times 10^{-3} < K$$

donc l'évolution a lieu dans le sens direct.

b. Mélange 3. À l'équilibre, $Q_r = K$, soit :

$$\frac{1,26 \times 10^{-4}}{c} = 8,1 \times 10^{15} \quad \text{donc } c = 1,6 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette valeur est tellement faible qu'il n'y a pratiquement plus aucun ion (de l'ordre de 1 par millilitre).

43 Complexation

Effectuer un calcul • Utiliser ses connaissances

L'ion Fe^{3+} réagit avec l'ion thiocyanate SCN^- en formant un ion complexe, rouge sang, de formule FeSCN^{2+} .

1. Écrire l'équation de la réaction de formation de ce complexe.

Sa constante d'équilibre vaut $K = 160$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. On forme ce complexe en mélangeant une solution de chlorure de fer (III), $(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}, 3 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})})$ avec une solution de thiocyanate de potassium $(\text{K}^{+}_{(\text{aq})}, \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})})$.

- Quelle est la valeur du quotient de réaction à l'état initial ?
- Quelle est sa valeur à l'état final d'équilibre ?



- $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$
- a. À l'état initial, on n'a pas d'ion complexe FeSCN^{2+} formé donc $[\text{FeSCN}^{2+}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $Q_r = 0$.
b. Q_r augmente pour atteindre $Q_r = K$.

44 Constante d'équilibre

Effectuer un calcul • Utiliser ses connaissances

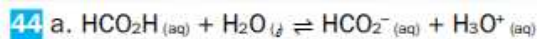
L'acide formique HCOOH réagit avec l'eau selon une réaction acide-base. On mesure à l'équilibre une conductivité $\sigma = 2,75 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'acide formique de concentration en soluté apporté $c = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données Conductivités molaires ioniques :

$$\bullet \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,8 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\bullet \lambda_{\text{HCO}_2^-} = 54,6 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Écrire l'équation de la réaction.
- Construire le tableau d'avancement.
- En déduire les expressions des concentrations des différentes espèces en solution en fonction de l'avancement $x_{\text{éq}}$ à l'état final d'équilibre.
- Exprimer la conductivité à l'équilibre σ en fonction de $x_{\text{éq}}$ et de V . En déduire la valeur de $x_{\text{éq}}$.
- Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ en fonction de $x_{\text{éq}}$ et de V . En déduire la valeur de la constante d'équilibre K .



b.

Av.	Quantité de matière...	...de HCO_2H	...de H_2O	...de HCO_2^-	...de H_3O^+
0	...apportée à l'état initial	$n = cV$	excès	0	0
x	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	x	x
$x_{\text{éq}}$...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

c. À l'équilibre, $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HCO}_2^-} = x_{\text{éq}}$.

On déduit que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$.

À l'équilibre, $n_{\text{HCO}_2\text{H}} = cV - x_{\text{éq}}$.

On déduit que $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$.

d. À l'équilibre, $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}$.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{x_{\text{éq}}}{V} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \frac{x_{\text{éq}}}{V} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}) \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{\sigma V}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}}$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{2,75 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{349,8 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} + 54,6 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$x_{\text{éq}} = 6,81 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$e. K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} c^0} = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{V} \times \frac{x_{\text{éq}}}{V}}{c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}}$$

$$K = \frac{\frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100} \times \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}}{2,5 \times 10^{-3} - \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}} = 2,6 \times 10^{-4}$$

46 Taux d'avancement

Effectuer un calcul

Une solution aqueuse d'acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, l'un des acides présents dans le lait, de volume $V = 100 \text{ mL}$ et de concentration $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH égal à 2,1. La base conjuguée est l'ion lactate $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$.



- Écrire l'équation de la transformation.
- Calculer la quantité de matière n_0 d'acide lactique introduit et les valeurs des avancements, maximal x_{max} et x_f à l'état final d'équilibre.
- Calculer le taux d'avancement final τ_f .
- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction.

46 a. L'acide lactique en solution a réagi avec l'eau : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

b. On met en jeu :

$$n_0 = cV = 0,10 \times 100 \times 10^{-3} = 0,010 \text{ mol}$$

Si la réaction était totale, tout l'acide disparaîtrait et

$$n - x_{\text{max}} = 0 \text{ soit } x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol.}$$

Comme $\text{pH} = 2,1$, on a :

$$n = [\text{H}_3\text{O}^+]V = 10^{-\text{pH}}V = 10^{-2,1} \times 100 \times 10^{-3}$$

$$n = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Grâce au tableau d'avancement, on obtient :

$$x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c. \tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{7,9 \times 10^{-4}}{0,010} = 0,079 = 7,9 \%$$

d. On a :

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}} c^0} = \frac{7,9 \times 10^{-3} \times 7,9 \times 10^{-3}}{0,0921}$$

$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

47 Comparaison entre deux acides

Effectuer un calcul • Exploiter un énoncé

S_1 est une solution aqueuse d'un acide A_1H de concentration $c_1 = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. S_2 est une solution aqueuse d'un acide A_2H de concentration $c_2 = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Leurs pH sont égaux à 3,1.

- Calculer la concentration en ions H_3O^+ dans chacune des solutions.
- La réaction de l'un des deux acides avec l'eau est totale. Déterminer lequel.
- Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction de l'autre acide avec l'eau.

47 a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-3,1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. En construisant un tableau d'avancement, on remarque que, dans l'état final, $[\text{A}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{AH}]_f = c_{\text{initial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$. On en déduit que la réaction est totale pour l'acide A_2H car $[\text{AH}]_f = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$c. Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[\text{A}_2^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{A}_2\text{H}]_f c^0} = \frac{7,9 \times 10^{-4} \times 7,9 \times 10^{-4}}{3,7 \times 10^{-3} - 7,9 \times 10^{-4}}$$

$$K = 2,7 \times 10^{-5}$$

57 Capacité d'une pile

Effectuer un calcul

Une pile met en jeu les couples Al^{3+}/Al et Cu^{2+}/Cu . Le métal aluminium est oxydé et la pile débite un courant d'intensité $I = 175 \text{ mA}$.

a. Écrire les deux demi-équations mises en jeu lors du fonctionnement de la pile.

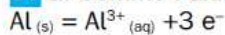
b. Relier la quantité de matière d'électrons échangés n_{e^-} à la quantité de matière d'ions $n_{\text{Al}^{3+}}$ aluminium formés.

c. Lors du fonctionnement, la quantité de matière d'ions aluminium formés vaut $n_{\text{Al}^{3+}} = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

En déduire la capacité Q de la pile.

d. En déduire la durée totale Δt de fonctionnement de la pile jusqu'à usure complète.

57 a. Comme l'aluminium est oxydé, on a :



Le métal cuivre est donc formé selon la demi-équation :



b. D'après la première demi-équation, on a $n_{e^-} = 3n_{\text{Al}^{3+}}$.

c. Lors du fonctionnement de la pile, on a échangé $n_{e^-} = 3n_{\text{Al}^{3+}} = 3 \times 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 0,225 \text{ mol}$.

La capacité de la pile est donc :

$$Q = n_{e^-} F = 0,225 \times 9,65 \times 10^4 = 22 \times 10^3 \text{ C}$$

$$d. \Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{22 \times 10^3}{0,175} = 1,26 \times 10^5 \text{ s soit } 35 \text{ heures.}$$

63 Calcul d'un avancement final

Effectuer un calcul • Utiliser un modèle

Un bécher contient un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de cadmium ($\text{Cd}^{2+}_{(aq)}$, $2 \text{ Cl}^{-}_{(aq)}$) de concentration $c_1 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de fer (II) ($\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $2 \text{ Cl}^{-}_{(aq)}$) de concentration $c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On place une lame de fer dans la solution.

Données Couples oxydant-réducteur : Fe^{2+}/Fe • Cd^{2+}/Cd

a. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.

b. Construire le tableau d'avancement de la réaction.

c. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement à l'état d'équilibre.

d. Sachant que la constante d'équilibre K vaut 23, déterminer la valeur de l'avancement final.

e. Déterminer la masse m de cadmium formée.

63 a. $\text{Fe}_{(s)} + \text{Cd}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$

		$\text{Fe}_{(s)} + \text{Cd}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$			
b.		...de Fe	...de Cd^{2+}	...de Cd	...de Fe^{2+}
Av.	Quantité de matière...				
0	...apportée à l'état initial	n	$3,0 \times 10^{-4}$	0	$1,0 \times 10^{-4}$
x	...en cours de réaction	$n - x$	$3,0 \times 10^{-4} - x$	x	$1,0 \times 10^{-4} + x$
$x_{\text{éq}}$...présente à l'état final	$n - x_{\text{éq}}$	$3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}}$

$$c. K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}}}{3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}}$$

d. On doit résoudre l'équation :

$$1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}} = 23 \times (3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}})$$

$$\text{soit } x_{\text{éq}} = \frac{23 \times 3,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-4}}{1 + 23} = 2,83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

e. D'après le tableau d'avancement :

$$n_{\text{Cd}} = x_{\text{éq}} = 2,83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{donc } m_{\text{Cd}} = n_{\text{Cd}} \times M_{\text{Cd}} = 2,83 \times 10^{-4} \times 112,4$$

$$m_{\text{Cd}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$d. \text{ On a } K_1 = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} c^0} \text{ donc } \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0 K_1}$$

$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 K_1 \times \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = 6,3 \times 10^{-10} \times \frac{5,92 \times 10^{-3}}{7,47 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{donc } \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(5,0 \times 10^{-9}) = 8,3.$$

65 En avant vers l'espace

Effectuer un calcul

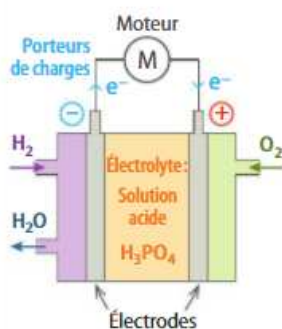
BAC

Le principe des piles à combustible a été découvert par l'électrochimiste William Grove en 1839, mais leur utilisation réelle ne date que des années 1960, à l'occasion des programmes spatiaux de la NASA. Ces piles alimentaient en électricité les ordinateurs de bord des vaisseaux Gemini et Apollo et fournissaient l'eau de consommation.



La capsule spatiale GEMINI 7 (NASA, 1965).

Les piles à combustible, type hydrogène/oxygène, présentent deux avantages : elles font appel à des réactifs disponibles en grande quantité et elles sont non polluantes car elles libèrent de l'eau.



Le principe de fonctionnement est simple : la cellule de réaction est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte (comme l'acide phosphorique H_3PO_4). Elle est alimentée en dihydrogène et en dioxygène en continu.

Le fonctionnement de la pile repose sur une réaction d'oxydo-réduction entre les couples $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

1. a. Quelle est la nature des porteurs de charges à l'extérieur de la pile ?

b. Légèrer le schéma de la pile, en indiquant le sens conventionnel de circulation du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges à l'extérieur de la pile reliée à un moteur.

2. a. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

b. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

3. Le réactif réduit, est appelé « combustible » de la pile.

a. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ? Justifier la réponse en définissant la réaction de réduction.

b. Préciser sur quelle électrode se produit la réduction. Cette électrode est-elle le pôle positif ou négatif de la pile ?

4. Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à $m_{\text{H}_2} = 1,5 \text{ kg}$ la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

a. Calculer la quantité de matière de dihydrogène n_{H_2} correspondant à cette masse, puis le volume de dihydrogène V_{H_2} en mètres cubes (m^3), dans les conditions où le volume molaire vaut $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b. À l'aide de la loi de Mariotte (à température constante, le produit de la pression P par le volume V est constant pour un gaz), proposer un moyen de réduire l'espace occupé par ce gaz, en restant à température ambiante, pour la quantité de matière n_{H_2} de gaz, calculée précédemment.

5. Dans la navette spatiale, les piles à combustibles débitaient un courant d'intensité $I = 200 \text{ A}$.

a. Calculer la charge électrique Q libérée en $\Delta t = 24 \text{ h}$.

b. En déduire la quantité de matière n_p des porteurs de charge, ayant circulé dans le circuit de la navette, pendant 24 heures et la quantité de matière n_{H_2} de dihydrogène consommé.

Adapté du sujet de Bac Afrique, 2003.

65 1. a. À l'extérieur de la pile, les porteurs de charges sont les électrons.

b. Schéma de la pile : [Cours 3 p. 185](#)

2. a. $\text{H}_2 = 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$

$\text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- = 2 \text{ H}_2\text{O}$

b. $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$

3. a. L'espèce réduite est le dioxygène, c'est donc le combustible.

b. La réduction se produit sur l'électrode au contact du dioxygène, c'est la borne positive.

4. a. $n_{\text{H}_2} = \frac{m}{M} = \frac{1500}{2} = 750 \text{ mol}$

$n = \frac{V}{V_m}$ d'où $V = 750 \times 24 = 18 \times 10^3 \text{ L} = 18 \text{ m}^3$

b. Pour diminuer le volume, il est possible d'augmenter la pression du gaz.

5. a. $Q = I \times \Delta t = 200 \times 24 \times 3600 = 1,73 \times 10^7 \text{ C}$


b. $n_e = \frac{Q}{F} = \frac{1,73 \times 10^7}{9,65 \times 10^4} = 179,3 \text{ mol}$

donc $n_{\text{H}_2} = \frac{n_e}{2} = 89,6 \text{ mol}$.

67 Étude d'une transformation chimique

Au cours d'une séance de travaux pratiques, un professeur propose à ses élèves de déterminer la valeur du taux d'avancement final d'une transformation en effectuant une mesure pH-métrique et une mesure conductimétrique.

1. Une solution commerciale, notée S_0 , d'un acide AH porte les indications suivantes.



Acide AH
 $c_0 = 17,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

R36/R38 : Irritant pour la peau et les yeux
R37 : Irritant pour les voies respiratoires

Pour la suite, et tant qu'il n'aura pas été identifié, l'acide contenu dans la bouteille sera noté AH et sa base conjuguée A^- .

1.1. Donner la définition d'une espèce acide au sens de Brønsted.

1.2. Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler cette solution ?

2. Dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 500,0 \text{ mL}$, partiellement remplie d'eau distillée, le professeur verse avec précaution $V_0 = 1,00 \text{ mL}$ de la solution S_0 d'acide AH, puis il complète jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est notée S_1 .

Les élèves, après avoir étalonné un pH-mètre, mesurent le pH de la solution S_1 . Ils obtiennent $\text{pH} = 3,1$.

2.1. Déterminer la valeur de c_1 , concentration molaire en soluté apporté de la solution S_1 .

2.2. À l'aide de l'équation de la réaction acide-base entre l'acide AH et l'eau, construire le tableau d'avancement. Indiquer l'état initial, intermédiaire (en cours), et final d'équilibre.

2.3. Déterminer la valeur de l'avancement maximal de la réaction noté x_{max} en considérant la transformation comme totale.

2.4. Quelle est la valeur de la concentration finale en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]_{1f}$? En déduire la valeur x_{1f} de l'avancement final de la réaction.

2.5. La transformation associée à la réaction de l'acide AH avec l'eau est-elle totale ? Justifier la réponse.

2.6. Donner la définition du taux d'avancement final d'une transformation chimique et calculer sa valeur τ_{1f} pour la réaction de AH avec l'eau.

3. À l'aide du tableau suivant, dans lequel les solutions sont à la concentration c_1 , identifier l'acide contenu dans la solution S_0 .

Acide contenu dans la solution	Valeur du taux d'avancement final
Acide méthanoïque HCOOH	0,072
Acide éthanoïque CH_3COOH	0,023
Acide propanoïque $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	0,018

4. Dans la seconde partie de la séance, le professeur donne une solution aqueuse S_2 de l'acide précédent à la concentration $c_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les élèves procèdent à une mesure conductimétrique sur un volume V_2 de cette solution : ils trouvent une conductivité de valeur $\sigma_2 = 1,07 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

On donne les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions suivants :

- $\lambda_{A^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$;
- $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.



4.1. Donner l'expression de la conductivité σ en fonction des concentrations molaires $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2f}$ et $[A^-]_{2f}$.

4.2. Calculer la valeur de la concentration finale en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2f}$ dans la solution S_2 .

4.3. Montrer que l'avancement final a pour expression $\tau_{2f} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{2f}}{c_2}$ et calculer sa valeur.

4.4. Comparer les valeurs de τ_{1f} (question 2.6) et de τ_{2f} . Ce résultat était-il prévisible ? Justifier la réponse.

Adapté du sujet de Bac Centres étrangers, juin 2010.

DES CLÉS POUR RÉUSSIR

1. Revoir la définition d'un acide et celle d'une base. ▶ Chapitre 1 p. 38
2. Revoir la relation entre le pH et la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$. ▶ Chapitre 2 p. 62
- 4.1. Revoir la relation entre la conductivité et les concentrations molaires en ions. ▶ Chapitre 2 p. 64
- 4.4. La constante d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système. ▶ Cours 2 p. 184

67 1.1. Un acide de Brønsted est une espèce susceptible de perdre un proton H^+ .

1.2. Le produit est corrosif, il faut porter des gants et des lunettes de protection.

2.1. Conservation de la quantité de matière lors de la dilution :

$$c_1 = \frac{c_0 \times V_0}{V_1} = \frac{17,5 \times 1,00}{500} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2.2.

$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$					
Av.	Quantité de matière...	...de AH	...de H ₂ O	...de A ⁻	...de H ₃ O ⁺
0	...apportée à l'état initial	$n = cV$	excès	0	0
x	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	x	x
$x_{\text{éq}}$...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{max}}$	excès	x_{max}	x_{max}
x_{max}	...présente à l'état final	$cV - x_{\text{f}}$	excès	x_{f}	x_{f}

2.3. La réaction est totale, alors $cV - x_{\text{max}} = 0$

d'où $x_{\text{max}} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

2.4. $[H_3O^+] = c_0 \times 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 7,94 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

donc $x_{1,f} = [H_3O^+] \times V = 3,97 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

2.5. L'avancement à l'état final est inférieur à l'avancement maximal donc la réaction n'est pas totale.

$$2.6. \tau_{1,f} = \frac{x_{1,f}}{x_{\text{max}}} = \frac{3,97 \times 10^{-4}}{1,75 \times 10^{-2}} = 2,3 \times 10^{-2}$$

3. Il s'agit de l'acide éthanoïque.

$$4.1. \sigma = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{A^-} \times [A^-]$$

$$4.2. [H_3O^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}} = \frac{1,07 \times 10^{-2}}{35 \times 10^{-3} + 4,1 \times 10^{-3}}$$

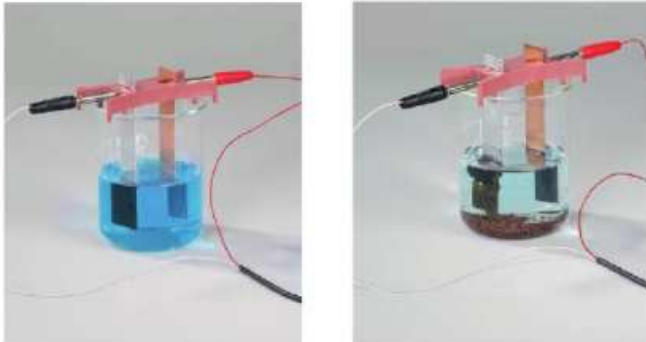
$$[H_3O^+] = 0,27 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$4.3. \tau_{2,f} = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+]_{2,f}}{c_2} = \frac{2,7 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}} = 5,4 \times 10^{-2}$$

4.4. Le taux d'avancement est plus grand car la solution est plus diluée.

69 Oxydoréduction dans une pile

On introduit dans un bécher 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 20 mL d'une solution de sulfate de zinc (II) de même concentration. On y plonge alors une lame de zinc et une lame de cuivre. On observe la décoloration de la solution initialement bleue ainsi qu'un dépôt métallique sur la lame de zinc.



1.1. Écrire l'équation de réaction associée à cette transformation en justifiant.

1.2. Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

1.3. Sachant que la constante d'équilibre K associée à la réaction $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)}$ vaut $K = 10^{-37}$, montrer que le sens d'évolution prévu en appliquant le critère d'évolution correspond aux observations expérimentales.

2. On construit maintenant une pile cuivre-zinc en reliant, par un pont salin, un bécher contenant 20 mL de la solution de sulfate de cuivre dans laquelle on plonge une lame de cuivre à un bécher contenant 20 mL de la solution de sulfate de zinc dans laquelle on plonge une lame de zinc.

On relie les deux électrodes avec un dipôle ohmique de résistance $R = 10 \Omega$ en série avec un ampèremètre.

2.1. Donner les demi-équations des réactions aux électrodes ainsi que l'équation de la réaction associée à la transformation qui a lieu dans la pile.

2.2. Préciser le sens du courant dans le circuit extérieur. Quel est le rôle du pont salin ?

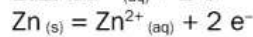
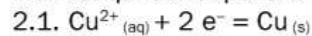
2.3. La pile en fonctionnement constitue-t-elle un système à l'équilibre ou hors équilibre ? Justifier la réponse.

Adapté du sujet de Bac Polynésie, septembre 2004.

69 1.1. $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

$$1.2. Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,20}{0,20} = 1$$

1.3. Q_r est supérieure à K , le système évolue en sens indirect qui correspond à l'équation écrite en 1.1.



2.2. Le courant circule de la lame de cuivre vers la lame de zinc et les ions circulent dans le pont salin, pour assurer la neutralité électrique des solutions et fermer le circuit électrique.

2.3. La pile est un système hors équilibre pour permettre la circulation des charges (électrons et ions).