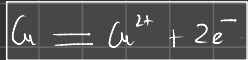
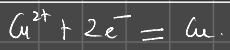


EXO 8

1.1.1 L'ion Cu^{2+} est le siège d'une oxydation.



à l'inverse est le siège d'une réduction.



1.1.2 Voir réponse précédente

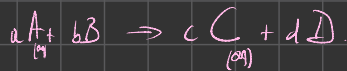
1.1.3 ξ^0 globale de la réaction.



$$1.2.1. Q_{ni} = \frac{\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_1}{c_0}\right)^1}{\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_2}{c_0}\right)^1} = \frac{1,0}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^2$$

1.2.2 Si $K < Q_{ni}$ donc la réaction évolue dans le sens indirect.

Cela n'est pas cohérent avec la polarité proposée car elle suggère une évolution directe.



$$v_d(A) = \frac{d[A]}{dt} \quad v_d(C) = \frac{d[C]}{dt}$$

ms L⁻¹.s⁻¹

$$v_d(A) = -\frac{d[A](t)}{dt}$$

$$v_d(A) = k \times [A]$$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[A](t)}{dt} &= k[A](t) \\ -\frac{d[A](t)}{dt} &= k[A](t) \end{aligned} \right\} \xi^0 \text{ différentielles}$$

$$[E] \quad y' = ay + b$$

$$f(t) = C \times e^{at} - \frac{b}{a} \quad \text{où } C \in \mathbb{R}$$

$$\frac{d[A](t)}{dt} = -k[A](t)$$

$$\begin{aligned} [A](t) &= C \times e^{-kt} \\ [A](0) &= C \times e^{-k \times 0} \\ [A](0) &= C \end{aligned}$$

$$[A](t) = [A]_0 \times e^{-kt}$$

$$3 \quad k=2$$

$$\begin{aligned} 100\,000 \text{ €} & \text{ retirer } 2 \text{ €} & 99\,998 \\ & \text{ retirer } -2 \text{ €} & \\ & -(-2) & \\ & + & \end{aligned}$$

$$\cos(x) = \frac{1}{2}$$

$$\cos(x) = \cos\left(\frac{\pi}{3}\right)$$

$$x = \frac{\pi}{3} + k \times 2\pi$$

$$x^2 = 1$$

$$x = 1$$

$$v = \frac{d}{t}$$

Evolution spontanée d'un système chimique - Fiche de cours

1. Etat d'équilibre d'un système

a. Transformation non totale

Lorsqu'une transformation chimique n'est pas totale (ou limitée), il y a coexistence des réactifs et des produits à l'état final.

Les réactifs et les produits sont séparés par le symbole : \rightleftharpoons

b. Equilibre dynamique d'une réaction

A l'état final d'une réaction limitée, les réactifs et les produits se retrouvent ensemble et la réaction s'effectue dans les 2 sens.

- sens direct : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

- sens indirect : $cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$

c. Taux d'avancement

On définit le taux d'avancement d'une réaction chimique par le rapport :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

x_f avancement final (mol)
 x_{max} avancement maximal (mol)

Lorsque $\tau \approx 1$ la réaction est totale sinon elle est limitée.

2. Sens d'évolution spontanée

a. Quotient de réaction Q_r

Soit la réaction chimique : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Le quotient de réaction est défini par :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

b. Constante d'équilibre K

La constante d'équilibre est définie comme le quotient de réaction à l'équilibre : $K = Q_{rf}$

Lorsque $K > 10^4$ la réaction est considérée totale.

c. Sens d'évolution d'une réaction chimique

- $Q_r = K$: la réaction est à l'équilibre ; le système n'évolue pas
- $Q_r < K$ la réaction évolue spontanément dans le sens direct
- $Q_r > K$ la réaction évolue spontanément dans le sens indirect

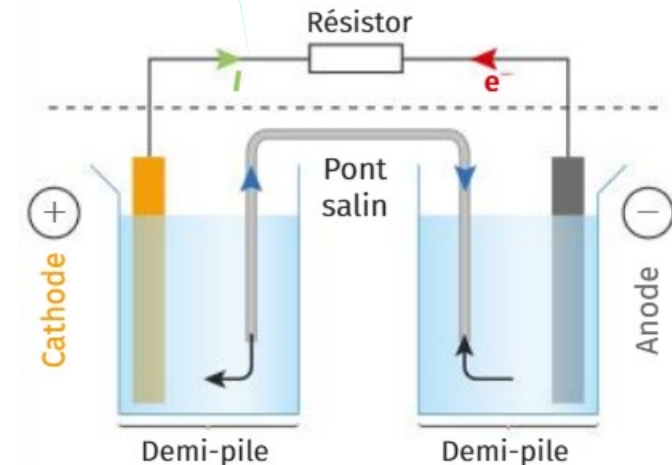


3. Pile électrochimique

a. Composants d'une pile

Une pile est constituée par :

- une anode siège d'une oxydation (borne négative)
- une cathode siège d'une réduction (borne positive)



b. Conditions d'usure d'une pile

Lorsqu'une pile est en fonctionnement, un équilibre chimique peut se produire avec $Q_r = K$; la pile est alors qualifiée d'usée.

4. Grandeurs caractéristiques d'une pile

a. Tension à vide

Lorsque la pile ne fournit pas de courant électrique, on mesure la tension à vide dit force électromotrice E.

b. Capacité électrique Q_m

La capacité d'une pile est la charge électrique maximale qu'elle peut fournir et dépend de la quantité d'électrons circulant entre ses électrodes.

$$Q_{max} = N(e^-) \cdot N_A \cdot e \quad (\text{unité en C}) \quad \text{avec} \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

c. Durée de fonctionnement Δt

En supposant que la pile débite un courant constant I, alors :

$$\Delta t = \frac{Q_{max}}{I}$$

Q_{max} en Coulomb (C)

I en Ampère (A)

Δt en seconde (s)

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

$e \times N_A$

Evolution spontanée d'un système chimique – Exercices – Devoirs

Exercice 1 corrigé disponible

Les ions iodures $I_{(aq)}^-$ en contact avec les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}(aq)$ réagissent par oxydation lente

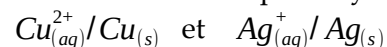
Soit une solution d'iodure de potassium qui réagit avec une solution de peroxydisulfate d'ammonium

1. Quelle est l'équation d'oxydoréduction qui a lieu entre les ions iodures et les ions peroxydisulfate ?
2. Exprimer le quotient de réaction
3. Combien vaut Q_{ri} , quotient de réaction à l'état initial ?
4. La constante d'équilibre vaut $K=2,00.10^{46}$
Quel est le sens d'évolution spontanée de la réaction ?

Données : couples oxydoréducteurs $I_2(aq)/I^-(aq)$ et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}(aq)$

Exercice 2 corrigé disponible

On considère les couples oxydoréducteurs suivants :



On utilise une lame de cuivre de 5,00g que l'on plonge dans une solution de nitrate d'argent de volume $V=100\text{mL}$ et de concentration $C=0,500\text{ mol.L}^{-1}$

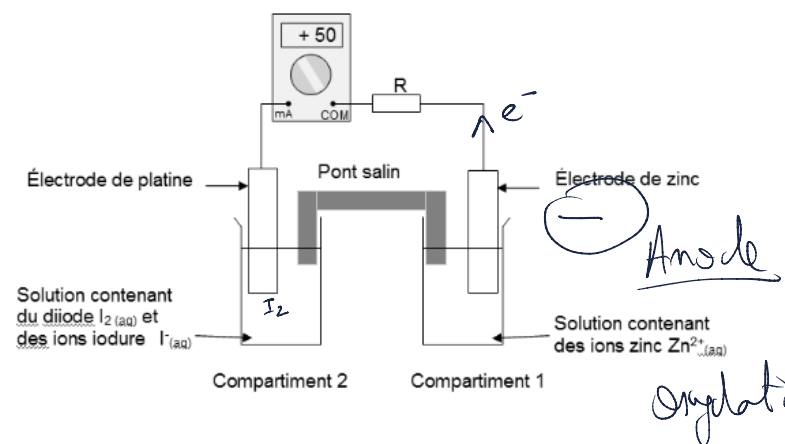
1. Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit entre les ions argent et le métal cuivre
2. Déterminer le quotient de réaction initial
3. Sachant que la constante d'équilibre vaut $K=2,00. 10^{15}$; en déduire le sens spontanée de la réaction qui se produit ; réaliser un bilan de matière à l'état final

donnée : $M(\text{Cu})=63,5\text{g.mol}^{-1}$

Exercice 3 corrigé disponible

La pile étudiée est une pile diode - zinc. Elle est composée de deux demi-piles reliées par un pont salin, papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de potassium ($K^+_{(aq)}+Cl^-_{(aq)}$). La première demi-pile (compartiment 1) est constituée d'une lame de zinc plongeant dans 100 mL de solution contenant des ions zinc à la concentration molaire $[Zn^{2+}_{(aq)}]_0 = 1,0 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$. La seconde demi-pile (compartiment 2) est constituée d'une lame de platine plongeant dans 100 mL d'une solution brune contenant du diiode de concentration molaire $[I_{2(aq)}]_0 = 1,0 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$ et des ions iodure de concentration molaire $[I^-_{(aq)}]_0 = 5,0 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de platine ne subit aucune altération chimique lorsque la pile fonctionne.

On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série comme indiqué sur le schéma ci-dessous.



Données :

Couples oxydant réducteur : I_2/I^- Zn^{2+}/Zn
Constante de Faraday : $F = 96\ 500\text{ C.mol}^{-1}$

1. Réalisation de la pile

- 1.1. Sur le schéma de l'annexe 1 à rendre avec la copie, indiquer le sens conventionnel du courant et les polarités de la pile. Justifier.

- 1.2. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes et préciser la nature de ces réactions.
 - 1.3. En déduire l'équation globale de fonctionnement de la pile.
 - 1.4. Préciser la nature et le sens de déplacement des porteurs de charges à l'intérieur et à l'extérieur de la pile en complétant le schéma de l'**annexe 1 à rendre avec la copie**.
2. Étude de la pile
 - 2.1. Donner l'expression du quotient de réaction initial Q_r et calculer sa valeur.
 - 2.2. La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction ayant pour réactifs le zinc métal et le diiode en solution aqueuse est $K = 10^{46}$ à la température $T = 25\text{ °C}$. Prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.
 - 2.3. Que peut-on dire de l'évolution de la concentration molaire en diiode dans le compartiment 2 lorsque la pile fonctionne ? Justifier à partir de l'expression du quotient de réaction Q_r .
 3. Durée de fonctionnement de la pile

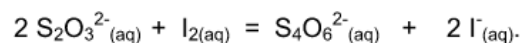
On laisse fonctionner la pile pendant la durée Δt . On suppose que l'intensité I du courant débité par la pile reste constante et égale à 50 mA.

Pour déterminer la quantité de matière de diiode ayant été consommée pendant le fonctionnement de la pile, on dose le diiode restant dans le compartiment 2 de la pile avec une solution incolore de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration molaire en soluté apporté $C_1 = 2,0 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.

On précise que la couleur brune de la solution du compartiment 2 est due à la présence de diiode, seule espèce colorée mise en jeu.

Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_{1,E} = 14,7\text{ mL}$.

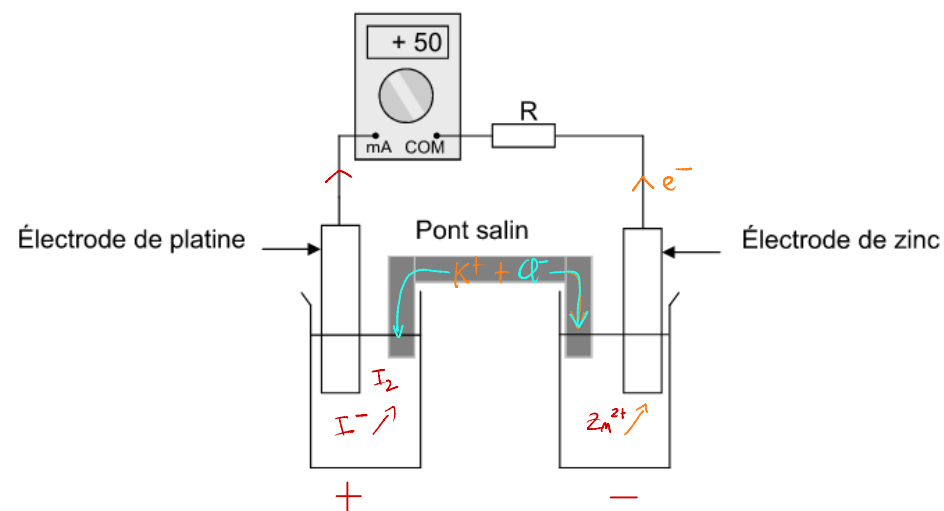
L'équation de la réaction servant de support au dosage est :



- 3.1. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental de dosage.

- 3.2. Définir l'équivalence d'un dosage. Comment la repère-t-on ici ?
- 3.3. Quantité de matière de diiode consommé
 - 3.3.1. Compléter le tableau d'avancement de l'**annexe 1 à rendre avec la copie**. On note x l'avancement de la réaction de dosage.
 - 3.3.2. Déterminer la valeur de la quantité de matière n_2 de diiode restant dans le compartiment 2 avant le dosage.
 - 3.3.3. En déduire la quantité de matière $n_{\text{cons}}(\text{I}_2)$ de diiode consommé lors du fonctionnement de la pile.
- 3.4. Durée de fonctionnement de la pile
 - 3.4.1. En déduire la valeur de l'avancement x de la réaction correspondant au fonctionnement de la pile au bout de la durée Δt .
 - 3.4.2. Exprimer la quantité de matière d'électrons échangée pendant le fonctionnement de la pile en fonction de x .
 - 3.4.3. Vérifier que la quantité d'électricité fournie par la pile est proche de $1,6 \times 10^3\text{ C}$.
 - 3.4.4. En déduire la durée Δt de fonctionnement de la pile.

Questions 1.1 et 1.4



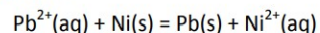
Question 3.3

Équation		$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	n_1	n_2	0	$n_i(\text{l})$
En cours de transformation	x'	$n_1 - 2x'$	$n_2 - x'$	x'	$n_i(\text{l}) + 2x'$

Exercice 4 corrigé disponible

Dans un bécher, on introduit $n_1 = 0,70$ mol de nitrate de plomb (II), $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$, $n_2 = 0,30$ mol de chlorure de nickel, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$, une lame de plomb et une lame de nickel. On complète avec de l'eau distillée, de telle sorte que la solution ait un volume de 200 mL.

On considère alors la réaction d'équation:



de constante d'équilibre : $K = 2,4 \times 10^3$.

- Calculer le quotient de réaction à l'état initial.
 - Quel est le sens d'évolution spontanée ?
- Déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$.
- Calculer les concentrations dans l'état d'équilibre.
- En déduire les variations de masse observées.

Données: Masses molaires atomiques :

$M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 5 corrigé disponible

La pile nickel-cadmium est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin et mettant en jeu les couples oxydant-réducteur $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$ et $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cd}(\text{s})$.

Chaque demi-pile contient 20 mL de solution aqueuse :

- l'une de sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$)
- l'autre de sulfate de cadmium ($\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$).

Les concentrations molaires en électrolyte de ces solutions aqueuses sont identiques.

Leur valeur c_0 est égale à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Chacune des deux électrodes a une masse initiale de 2,0 g.

Soit l'équation de réaction : $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) = \text{Cd}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ (réaction 1)

- Sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.
 - Donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r de la réaction 1. Le calculer dans l'état initial.
 - Sachant que la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction 1 est égale à $2,2 \times 10^{-6}$, prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile. Écrire l'équation de fonctionnement de la pile.
- Écrire les demi-équations électroniques. Préciser s'il s'agit d'une réduction ou d'une oxydation. Indiquer la polarité des électrodes de nickel et de cadmium.
- Quel est le rôle du pont salin ?

Donnée : le pont salin utilisé est constitué par du chlorure de potassium ; $M(\text{Cd}) = 112,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Déterminer l'avancement à l'état d'équilibre x_f . La transformation est-elle totale ?
- Quelle est la capacité de cette pile électrique ?
- La tension à vide mesurée aux bornes de la pile vaut 5,0 V. La pile est à présent reliée en série à une résistance de valeur 100Ω
 - Représenter la pile en indiquant sa polarité, le circuit électrique ainsi que le mouvement des porteurs de charges (ions / électrons)
 - Quelle est la durée de fonctionnement de cette pile ?

Exercice 6 corrigé disponible

L'aspirine reste le médicament le plus consommé au monde.

L'aspirine peut se présenter sous de multiples formes (comprimés simples ou effervescents, poudre soluble...), chacune renfermant de l'acide acétylsalicylique, principe actif. Par la suite, cet acide est noté AH et l'ion acétylsalicylate A⁻.

L'exercice qui suit a pour but d'étudier le comportement de la molécule AH en solution aqueuse. La réaction entre la molécule AH et l'eau modélise la transformation étudiée.

Les parties 1. et 2. ont en commun le calcul de l'avancement final de cette réaction par deux techniques différentes dont la précision sera discutée dans la partie 3.

Données :

Conductivités molaires ioniques à 25 °C

Espèces chimiques	H ₃ O ⁺	HO ⁻	A ⁻
λ en mS.m ² .mol ⁻¹	35,0	19,9	3,6

pK_A à 25 °C AH/A⁻ : 3,5 H₂O/HO⁻ : 14

Masse molaire moléculaire de l'acide acétylsalicylique AH : M = 180 g.mol⁻¹

Par dissolution d'une masse précise d'acide acétylsalicylique pur, on prépare un volume V_S = 500,0 mL d'une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique, notée S, de concentration molaire en soluté apporté c_S = 5,55 × 10⁻³ mol.L⁻¹.

1. Étude de la transformation chimique par une mesure de pH

À 25 °C, la mesure du pH de la solution S à l'équilibre donne 2,9.

1.1. Déterminer, à l'équilibre, la concentration [H₃O⁺]_{éq} en ions oxonium dans la solution S préparée.

1.2. L'acide acétylsalicylique AH réagit avec l'eau.

Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique.

1.3. Déterminer l'avancement final x_f de la réaction (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système).

1.4. Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

1.5. Déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction.

La transformation étudiée est-elle totale ?

2. Détermination de la constante d'équilibre de la réaction par conductimétrie

À 25 °C, on mesure la conductivité σ de la solution S à l'aide d'un conductimètre.

On obtient σ = 44 mS.m⁻¹.

La conductivité de la solution est liée à la concentration des ions qu'elle contient et à leur conductivité molaire ionique par la relation :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-]$$

Dans les conditions de l'expérience, on peut négliger la contribution des ions HO⁻ à la conductivité de la solution. La relation précédente devient :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-]_{\text{éq}} \quad \text{relation (1)}$$

2.1. Exprimer l'avancement final x_f de la réaction entre l'acide AH et l'eau en fonction de σ, des conductivités molaires ioniques utiles et du volume V_S (on pourra s'aider du tableau descriptif de l'évolution du système comme à la question 1.3.).

2.2. En déduire la valeur de x_f.

2.3. Calculer les concentrations molaires à l'équilibre des espèces AH, A⁻ et H₃O⁺.

2.4. Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction entre l'acide AH et l'eau, puis la calculer.

3. Précision des deux techniques utilisées : pH-métrie et conductimétrie.

Le pH-mètre utilisé donne une valeur de pH précise à 0,1 unité de pH près, et le conductimètre donne une valeur de conductivité précise à 1 mS.m⁻¹ près.

La valeur du pH est donc comprise entre 2,8 et 3,0 et celle de la conductivité entre 43 mS.m⁻¹ et 45 mS.m⁻¹.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs de l'avancement final de la réaction calculées pour ces différentes valeurs de pH et de conductivité :

	pH = 2,8	pH = 3,0	σ = 43 mS.m ⁻¹	σ = 45 mS.m ⁻¹
x _f (en mol)	7,9 × 10 ⁻⁴	5,0 × 10 ⁻⁴	5,6 × 10 ⁻⁴	5,8 × 10 ⁻⁴

Conclure brièvement sur la précision des deux techniques, sans procéder à un calcul d'erreur relative.

Exercice 7 corrigé disponible

Faire le tour de la Méditerranée à bord d'un voilier dont le moteur auxiliaire est sans rejet direct de gaz carbonique, tel est le défi du projet « Zéro CO₂ ». Présenté pour la première fois en Europe, au salon nautique de Paris en décembre 2009, un voilier de 12 m sera équipé d'un moteur électrique auxiliaire alimenté par une pile à combustible à hydrogène.

Ce projet doit permettre de tester un bateau aux énergies renouvelables et au dihydrogène pour promouvoir un littoral économe et respectueux de l'environnement. L'industrie automobile a développé la pile GÉNÉPAC : c'est la pile à combustible choisie pour le projet « Zéro CO₂ ».



D'après les sites Internet :

« <http://www.zeroCO2sailing.com> », « <http://www.cea.fr> »,
« <http://www.psa-peugeot-citroen.com> ».

Le principe de la pile à combustible est le suivant : une réaction électrochimique contrôlée, entre du dihydrogène et le dioxygène de l'air, produit simultanément de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Cette réaction s'opère au sein d'une cellule élémentaire composée de deux électrodes, de forme ondulée, séparées par un électrolyte (**figure 4**).

L'électrolyte est constitué d'une membrane polymère échangeuse de protons H⁺. Cette pile est un empilement de 170 cellules élémentaires identiques.

Le dihydrogène est stocké à bord sous forme de gaz comprimé à la pression de 700 bars ; le volume du réservoir est V = 15,0 L.

Lorsque le réservoir de dihydrogène est plein, la masse du dihydrogène disponible est de 3,0 kg.

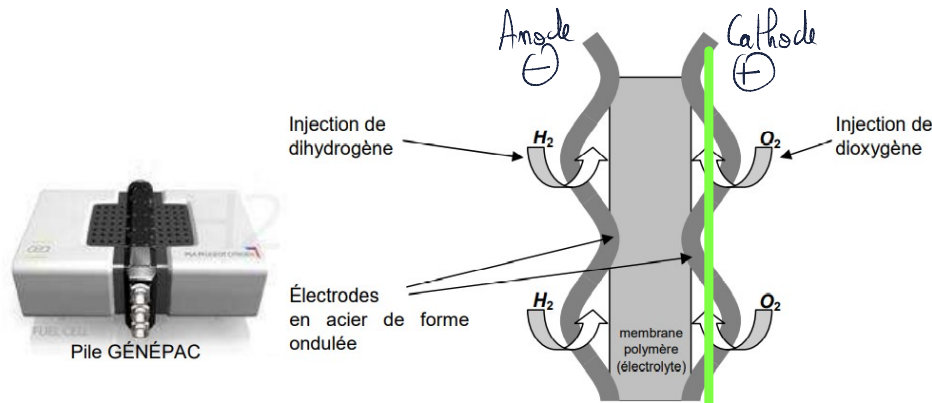


Figure 4. Schéma d'une des 170 cellules élémentaires

Dans cet exercice, on étudie le principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire et la durée d'autonomie de la pile GÉNÉPAC.

Données :

- masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- pression normale : $P_0 = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- température normale : $T_0 = 273 \text{ K}$;
- loi des gaz parfaits dans les conditions normales de pression et de température : $P_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0$, où n représente la quantité de matière de gaz et V_0 son volume ;
- charge électrique élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- couples d'oxydo-réduction mis en jeu dans la réaction : $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

1. Principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire

1.1. Réactions dans la cellule

1.1.1. Écrire les équations des réactions à chaque électrode quand la pile débite.

1.1.2. Préciser pour chaque réaction s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

1.1.3. Montrer que l'équation de la réaction chimique mise en jeu dans le fonctionnement de la pile est :
 $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

1.2. Mouvement des porteurs de charge

Sur **LA FIGURE 5 DE L'ANNEXE PAGE 10**, indiquer :

- le sens de circulation et la nature des porteurs de charges circulant à l'extérieur de la pile ;
- le sens conventionnel de circulation du courant électrique ;
- la polarité de chaque électrode ;
- le sens de circulation des protons H⁺ dans la membrane polymère (électrolyte).

1.3. Quel peut être l'intérêt d'utiliser des électrodes ondulées plutôt que des électrodes planes ?

2. Durée d'autonomie de la pile GÉNÉPAC

Les 170 cellules élémentaires constituant la pile sont montées électriquement en série.

Dans certaines conditions d'utilisation, on peut considérer que le courant circulant dans les cellules élémentaires est constant, d'intensité $I = 120 \text{ A}$.

2.1. Quantités de matière de dihydrogène

2.1.1. En utilisant la masse de dihydrogène disponible dans le réservoir plein, calculer la quantité de matière de dihydrogène $n_R(\text{H}_2)$ correspondante. En considérant que le dihydrogène est un gaz parfait, déterminer le volume de dihydrogène V_0 , pris dans les conditions normales de pression et de température, qu'il a fallu comprimer pour remplir le réservoir.

2.1.2. On note $n_C(\text{H}_2)$ la quantité de matière de dihydrogène disponible pour chaque cellule élémentaire. Quelle est la relation entre $n_C(\text{H}_2)$ et $n_R(\text{H}_2)$?

2.2. Quantité d'électricité

On note Δt la durée de fonctionnement d'une cellule élémentaire.

2.2.1. Donner l'expression de la quantité d'électricité Q échangée par une cellule élémentaire pendant une durée Δt .

2.2.2. On note $n(e^-)$ la quantité de matière d'électrons échangés pendant cette durée Δt . Donner l'expression de Q en fonction de $n(e^-)$, N_A et e .

2.2.3. Donner la relation entre la quantité de matière d'électrons échangés $n(e^-)$ et la quantité de matière $n_C(\text{H}_2)$. Justifier.

2.3. Durée d'autonomie de la pile GÉNÉPAC

Par construction, la durée d'autonomie de la pile est égale à la durée de fonctionnement Δt d'une cellule élémentaire.

2.3.1. Montrer que $\Delta t = \frac{2n_c(H_2)N_A \cdot e}{I}$.

2.3.2. Calculer la durée théorique Δt de fonctionnement de la pile GÉNÉPAC.

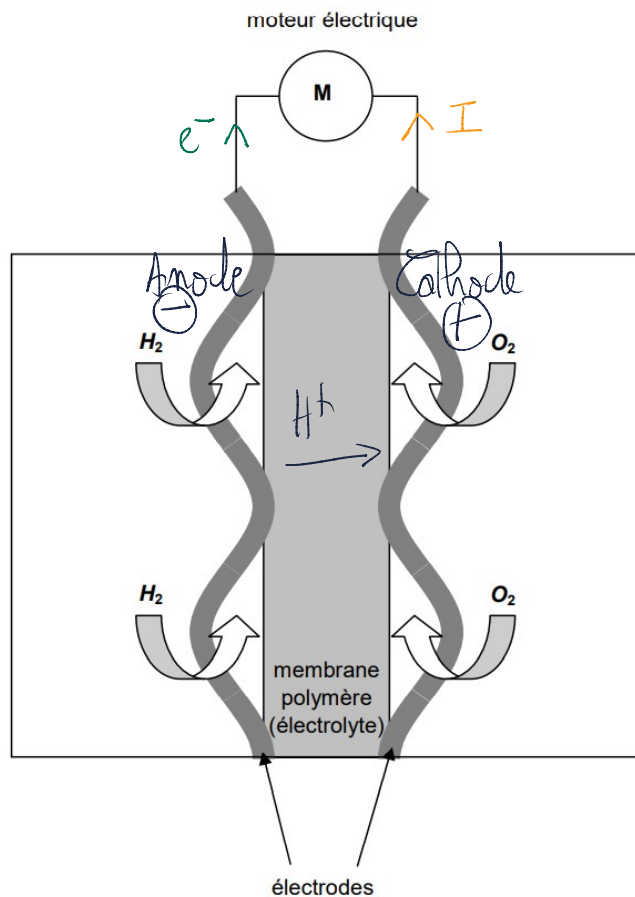


Figure 5. Schéma d'une des 170 cellules élémentaires qui alimentent le moteur

Exercice 8 corrigé disponible

Données :

Masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Charge élémentaire de l'électron : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge électrique d'une mole d'électrons : $F = 96500 \text{ C}$

1. PILE DE CONCENTRATION

On considère une pile constituée de deux électrodes de cuivre plongeant chacune dans des solutions de sulfate de cuivre de concentrations différentes.

Chaque solution a pour volume $V = 100 \text{ mL}$ et la concentration initiale des ions positifs est :

$$[\text{Cu}^{2+}]_1 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Cu}^{2+}]_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

1.1. Équations des réactions

1.1.1. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes en accord avec la polarité donnée sur la figure 1.

1.1.2. Donner le nom de chaque demi-réaction.

1.1.3. Écrire l'équation de la réaction s'effectuant dans la pile. Pour la réaction considérée la constante d'équilibre vaut : $K = 1$.

1.2. Évolution de la pile

1.2.1. Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$.

1.2.2 Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

1.3. Étude de la pile

On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique et un ampèremètre.

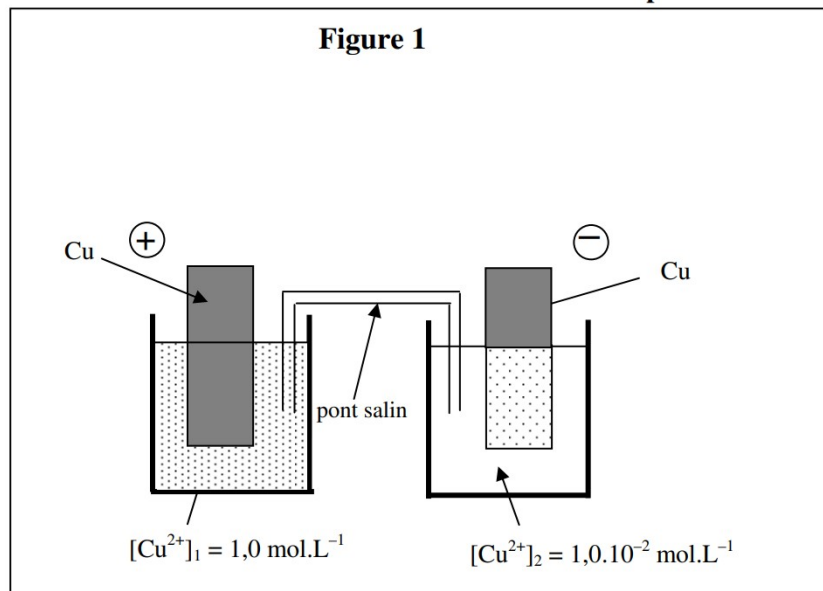
1.3.1. Compléter le schéma de la figure 1 en **annexe à rendre avec la copie**.

1.3.2. Sur le schéma, indiquer par des flèches le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

1.3.3. Que peut-on dire des concentrations finales quand l'état d'équilibre est atteint ?

ANNEXE n°1 à rendre avec la copie

Figure 1



Exercice 9 corrigé disponible

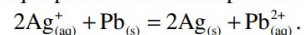
1. La pile étudiée et son fonctionnement

On introduit dans un bécher (1) un volume $V_1 = 100,0$ mL d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$) de concentration en soluté apporté $c_1 = 0,100$ mol.L⁻¹ dans laquelle plonge une lame de plomb.

Dans un second bécher (2), on verse un volume $V_2 = 100,0$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$) de concentration en soluté apporté $c_2 = 0,100$ mol.L⁻¹ dans laquelle plonge un fil d'argent.

On dispose également d'un pont salin.

On admet que la transformation chimique permettant à cette pile de fonctionner est décrite par la réaction:



La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K = 6,8 \times 10^{28}$

1.1. Schématiser la pile que l'on peut construire avec ce matériel.

1.2. Définir et calculer le quotient de réaction initial du système mis en jeu lors de la fabrication de la pile.

1.3. Rappeler le critère d'évolution spontanée d'un système chimique.

1.4. On branche une résistance aux bornes de la pile. En utilisant le critère d'évolution spontanée, indiquer en justifiant si la pile peut délivrer un courant électrique.

2. Après une heure d'utilisation

La réaction se déroulant à l'électrode de plomb peut-être modélisée par : $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2 e^-$.

La pile fonctionne pendant une heure en fournissant un courant d'intensité constante $I = 65$ mA.

Données :

Le faraday : valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons $1 F = 9,65.10^4$ C.mol⁻¹

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}$ mol⁻¹

Charge électrique élémentaire $e = 1,6.10^{-19}$ C

2.1. Calculer la quantité d'électricité Q échangée pendant une heure d'utilisation.

2.2. Calculer la quantité de matière d'électrons n_e échangée pendant cette durée.

2.3. Calculer la quantité de matière $n(\text{Pb}^{2+})$ d'ions $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$ formée pendant cette durée.

2.4. Calculer la concentration finale en ions $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$ notée $[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]_f$ dans le bécher (1).

Evolution temporelle système chimique – Fiche de cours

1. Vitesse de réaction chimique

Une réaction chimique est qualifiée de rapide si elle paraît terminée dès la mise en contact (lié à la persistance rétinienne de 50 ms)

Plus généralement toute réaction chimique d'une durée inférieure à 100 ms est qualifiée de rapide sinon elle est lente

2. Facteurs cinétiques

a. Définition

Les facteurs cinétiques permettent de modifier la vitesse de réaction chimique (accélérer ou ralentir)

b. Température

Augmenter la température d'une solution consiste à augmenter la probabilité d'interaction des réactifs donc la vitesse de réaction

Diminuer la température d'une solution (trempe chimique) consiste à diminuer la vitesse de réaction

c. Concentration

Augmenter la concentration des réactifs d'une solution consiste à augmenter la vitesse de réaction

c. Eclairement

L'éclairement d'une solution est un facteur cinétique (par exemple photosynthèse)

d. Solvant

La nature d'un solvant est un facteur cinétique

e. Catalyseurs

Les catalyseurs permettent d'accélérer la vitesse de réaction chimique

- catalyse homogène (soluté et catalyseur sont miscibles)
- catalyse hétérogène (soluté et catalyseur ne sont pas miscibles ou sont dans 2 phases différentes)
- catalyse enzymatique (le catalyseur est une enzyme)

3. Evolution des concentrations

a. Technique de suivi

L'évolution de la concentration des espèces chimiques peut être étudiée par :

- spectrophotométrie (colorimétrie)
- pH-métrie
- conductimétrie
- manométrie

b. Vitesse volumique

La vitesse volumique d'évolution d'une espèce chimique X est définie

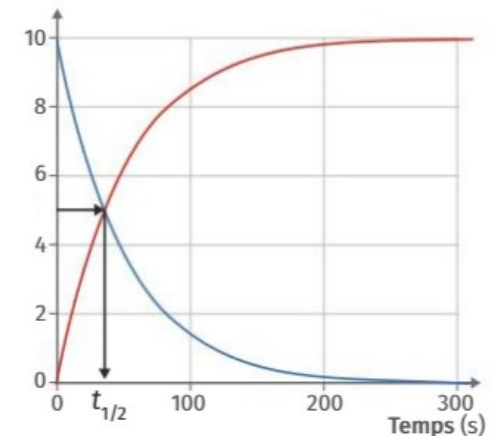
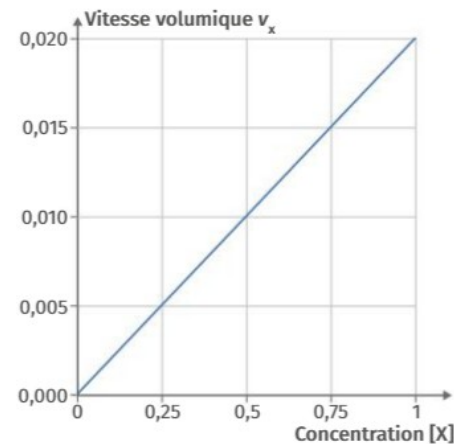
$$\text{par : } v_X(t) = \left| \frac{d[X]}{dt} \right| \quad \text{avec } v_X(t_i) \approx \left| \frac{[X(t_{i+1})] - [X(t_i)]}{t_{i+1} - t_i} \right|$$

c. Loi de vitesse d'ordre 1

Pour les réactions d'ordre 1, on a : $v(t) = k[X]$

avec k constante de vitesse en s^{-1}

Pour une réaction d'ordre 1 la courbe $v([X])$ est une droite passant par l'origine



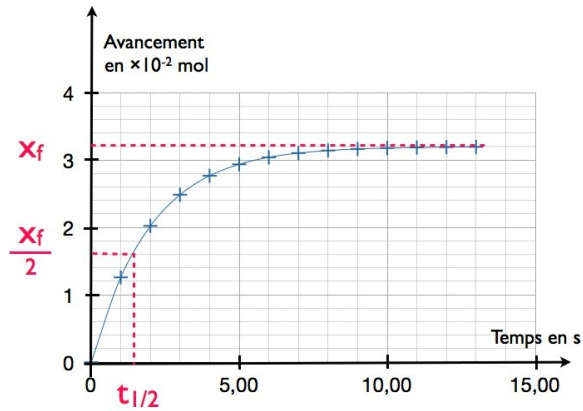
Pour une réaction d'ordre 1, l'évolution en concentration d'un réactif ou d'un produit est une fonction exponentielle

d. Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction est noté $t_{1/2}$

Il s'agit du temps nécessaire tel que $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$

Pour les réactions d'ordre 1 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$



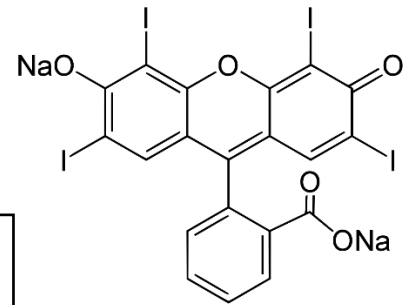
$$[A](t) = \frac{[A]_0}{2} e^{-kt} = \frac{[A]_0}{2}$$
$$-kt = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$
$$-kt = -\ln(2)$$

$$t = \frac{\ln(2)}{k}$$

Si c'est rond, c'est peut-être
littéraire. □

EXERCICE 2 – L'ÉRYTHROSINE, COLORANT ALIMENTAIRE (4,5 points)

L'érythrosine est un colorant synthétique rouge contenant de l'iode. Très soluble dans l'eau, ce colorant est utilisé pour colorer les aliments, notamment les cerises en conserve, ainsi que pour teinter des préparations microscopiques ou des médicaments. Les taches dues à ce colorant peuvent être traitées à l'eau de Javel.

**Document**

La DJA (Dose Journalière Admissible qu'un individu peut ingérer sans risque pour sa santé) est de 0,1 mg/kg de masse corporelle, par jour.

Extrait de : <https://www.avenir-bio.fr/additif,E127>

Dans la **partie A**, on souhaite savoir si une solution d'érythrosine contenue dans une boîte de conserve de cerises respecte la DJA. La seule espèce colorée dans cette solution est l'érythrosine.

Dans la **partie B**, on s'intéresse à la cinétique de la décoloration de l'érythrosine par l'eau de Javel.

Données

- Spectre d'absorption d'une solution aqueuse d'érythrosine de référence.

Absorbance A

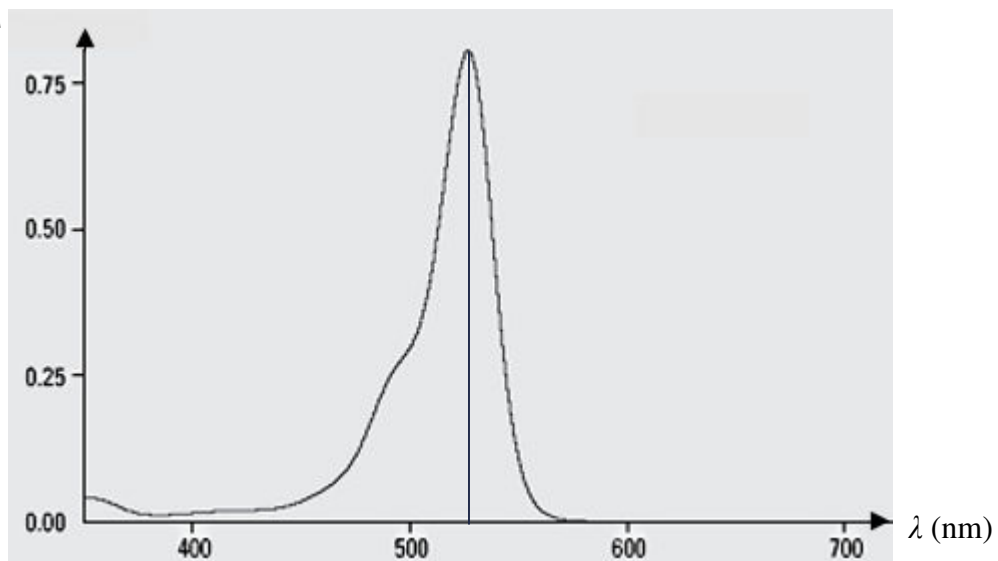


Figure 1 - Spectre d'absorption d'une solution aqueuse d'érythrosine

- Volume de la solution d'érythrosine extraite de la boîte de conserve de cerises : $V = 500 \text{ mL}$
- Coefficient d'absorption molaire de l'érythrosine dans les conditions de l'expérience :
 $\varepsilon = 8,2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- Longueur de la cuve du spectrophotomètre : $l = 1,0 \text{ cm}$
- Rappel de la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \times l \times c$
- Masse volumique de l'eau de Javel utilisée : $\rho_J = 1095 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
- Masse molaire de l'érythrosine : $M_E = 879,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Autres masses molaires : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On note $[E]$ la concentration en quantité de matière d'érythrosine dans la solution.

Partie A – Concentration en érythrosine dans la solution contenue dans la boîte de cerises

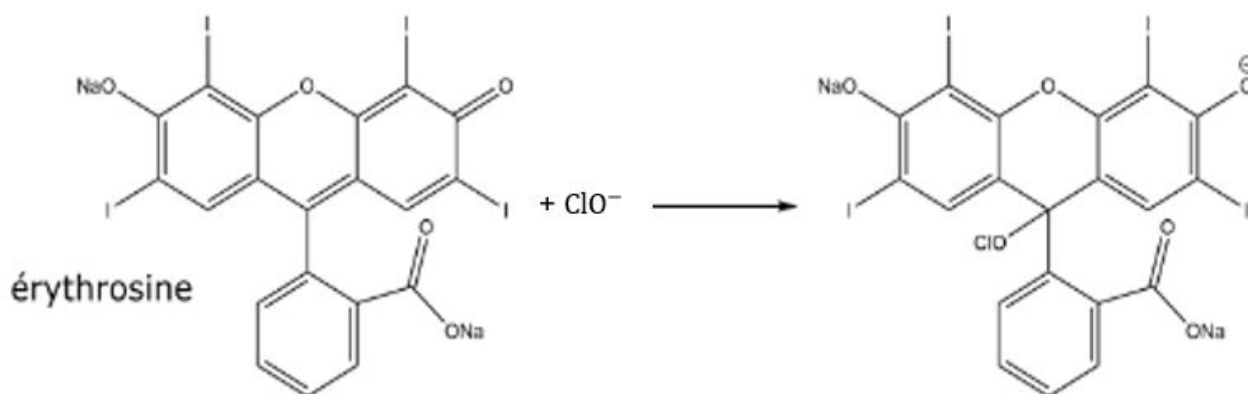
1. Proposer une valeur de la longueur d'onde λ_m à laquelle régler le spectrophotomètre.
2. À partir de la loi de Beer-Lambert, montrer que la mesure de l'absorbance de la solution étudiée permet de déterminer la concentration en érythrosine.

On mesure l'absorbance de la solution étudiée. La valeur obtenue est $A_{\text{solution}} = 0,44$.

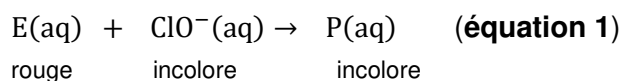
3. Montrer que la concentration de la solution en érythrosine est :
 $[E] = 5,4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. En s'appuyant sur la valeur de la DJA citée dans le **document** de l'introduction, montrer qu'une personne de 50 kg peut consommer la totalité de la solution contenue dans la conserve de cerises sans risque pour sa santé.

Partie B – Cinétique de la décoloration de l'érythrosine par l'eau de Javel

En cas de taches, l'érythrosine peut être décolorée par les ions hypochlorite ClO^- apportés par une solution d'eau de Javel. Un composé incolore se forme selon l'équation :



Avec les notations E pour l'érythrosine et P pour le composé formé, on peut écrire :



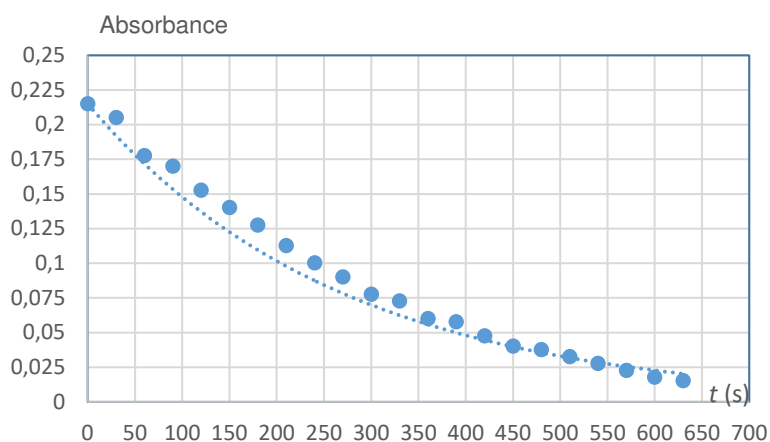
On s'intéresse à la rapidité avec laquelle l'eau de Javel permet d'effacer les taches d'érythrosine, dans le cas où l'ion hypochlorite est en excès.

Protocole

Pour préparer la solution en ions hypochlorite ClO^- , on utilise une solution commerciale S_0 d'eau de Javel contenant 4,8 % en masse d'ion hypochlorite.

On prélève $V_0 = 30 \text{ mL}$ de solution S_0 que l'on verse dans une fiole jaugée de volume $V_f = 100 \text{ mL}$ et on complète jusqu'au trait de jauge. On obtient ainsi une solution S_1 de volume $V_f = 100 \text{ mL}$.

À la date $t = 0$ s, on mélange $V_I = 5$ mL de solution S_1 avec $V_E = 5$ mL de solution d'érythrosine dont la concentration en érythrosine a été déterminée à la **question 3** et on mesure l'absorbance du mélange au cours du temps, voir **figure 2** ci-dessous.



Sur cette figure, on a superposé une modélisation, en pointillés, aux points expérimentaux. L'équation de la courbe de modélisation est donnée par le tableau :

$$A = 0,215 e^{-0,0036 t}$$

Figure 2 – Évolution temporelle de l'absorbance de la solution d'érythrosine

5. Montrer que la concentration de la solution S_1 en ion hypochlorite ClO^- est $C_I = 3,1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
6. En calculant les quantités de matière initiales en érythrosine n_E et en ion hypochlorite n_{HI} , montrer que les ions hypochlorite sont effectivement en excès.
7. Définir la vitesse volumique de disparition v de l'érythrosine en utilisant la notation $[E]$.
8. Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition v de l'érythrosine en fonction de la concentration $[E]$ et d'une constante k positive dans le cas où la loi de vitesse est d'ordre 1.

Dans le cas où la loi de vitesse est d'ordre 1, l'équation différentielle satisfaite par la concentration $[E]$ est donc : $\frac{d[E]}{dt} + k \times [E] = 0$. Les solutions de cette équation différentielle sont de la forme :

$$[E](t) = [E]_0 e^{-kt}$$

Par ailleurs, on rappelle que, pour la fonction logarithme népérien, on a les relations :

$$\ln(a \times b) = \ln(a) + \ln(b) \quad \text{et} \quad \ln e^x = x$$

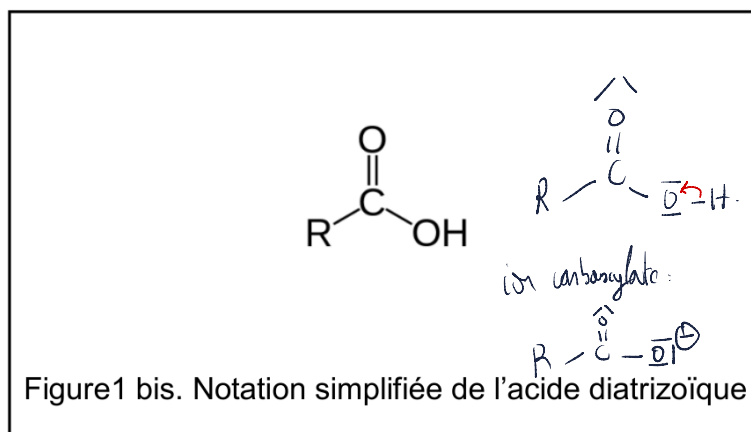
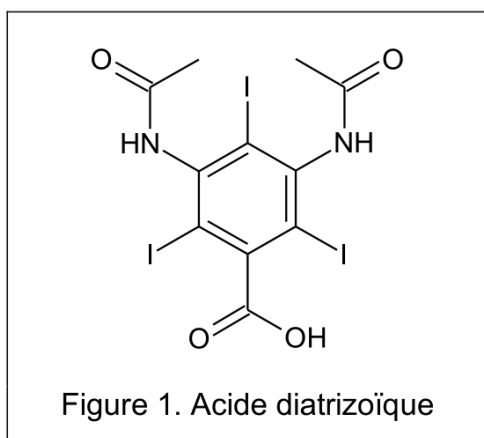
9. Montrer que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour une loi de vitesse d'ordre 1 est donné par la relation : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.
10. Montrer, en utilisant le résultat de la **question 2**, que si la décoloration de l'érythrosine suit une loi de vitesse d'ordre 1, alors l'évolution de l'absorbance en fonction du temps est une exponentielle.
11. Déterminer la valeur de $t_{1/2}$ en indiquant la méthode utilisée et conclure sur la rapidité de l'action de l'eau de Javel sur l'érythrosine.

EXERCICE C – DÉGRADATION D'UN PRODUIT DE CONTRASTE (5 points)

Afin d'améliorer l'interprétation d'une radiographie, des produits de contraste peuvent être administrés aux patients avant l'examen. Ces produits de contraste, non toxiques, une fois éliminés par l'organisme du patient, ne sont pas dégradés par la majorité des stations d'épuration. Pour éviter leur accumulation dans la nature, des chercheurs ont étudié la dégradation des produits de contraste sous l'effet du rayonnement ultraviolet.

Cet exercice traitera dans sa première partie des propriétés chimiques de l'un de ces produits de contraste (l'acide diatrizoïque) puis dans une seconde partie de la cinétique de dégradation de l'acide diatrizoïque et de deux autres produits de contraste (l'acide iotalamique et l'iopamidol) par action d'un rayonnement ultraviolet.

La formule topologique de l'acide diatrizoïque est donnée à la figure 1 ci-dessous.

**Données :**

➤ Masses molaires atomiques :

Élément	H	C	O
M (g·mol ⁻¹)	1,00	12,0	16,0

Première partie : propriétés chimiques de l'acide diatrizoïque

- En utilisant la notation simplifiée de l'acide diatrizoïque, donnée figure 1 bis, représenter le schéma de Lewis de l'acide diatrizoïque et le schéma de Lewis de l'ion carboxylate correspondant.

Dans la suite de l'exercice, on utilisera, pour l'acide diatrizoïque et l'ion correspondant, les notations simplifiées RCOOH et RCOO⁻.

- Établir l'équation de réaction acide-base de l'acide diatrizoïque avec l'eau. Exprimer la constante d'acidité K_A du couple acide diatrizoïque / ion diatrizoate en fonction des concentrations à l'équilibre des espèces en solution.
$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+ \quad K_A = \frac{[RCOO^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[RCOOH]_{eq}}$$
- Représenter le diagramme de prédominance du couple de l'acide diatrizoïque et identifier l'espèce prédominante dans les eaux usées.

Données :

- La valeur du pKa du couple acide diatrizoïque / ion diatrizoate est 1,1.
- La valeur du pH des eaux usées est comprise entre 6,5 et 8.

Seconde partie : cinétique de dégradation de produits de contraste

Sous l'effet du rayonnement ultraviolet, les produits de contraste sont dégradés. On s'intéresse à la cinétique de dégradation des trois produits de contraste : l'acide diatrizoïque, l'acide iotalamique et l'iopamidol, étudiée dans un article signé par *Allard S., Criquet J. et al.*

On s'intéresse dans un premier temps à la dégradation des acides diatrizoïque et iotalamique.

La figure 2 suivante représente la variation de concentration des acides diatrizoïque et iotalamique en solution aqueuse en fonction du temps.

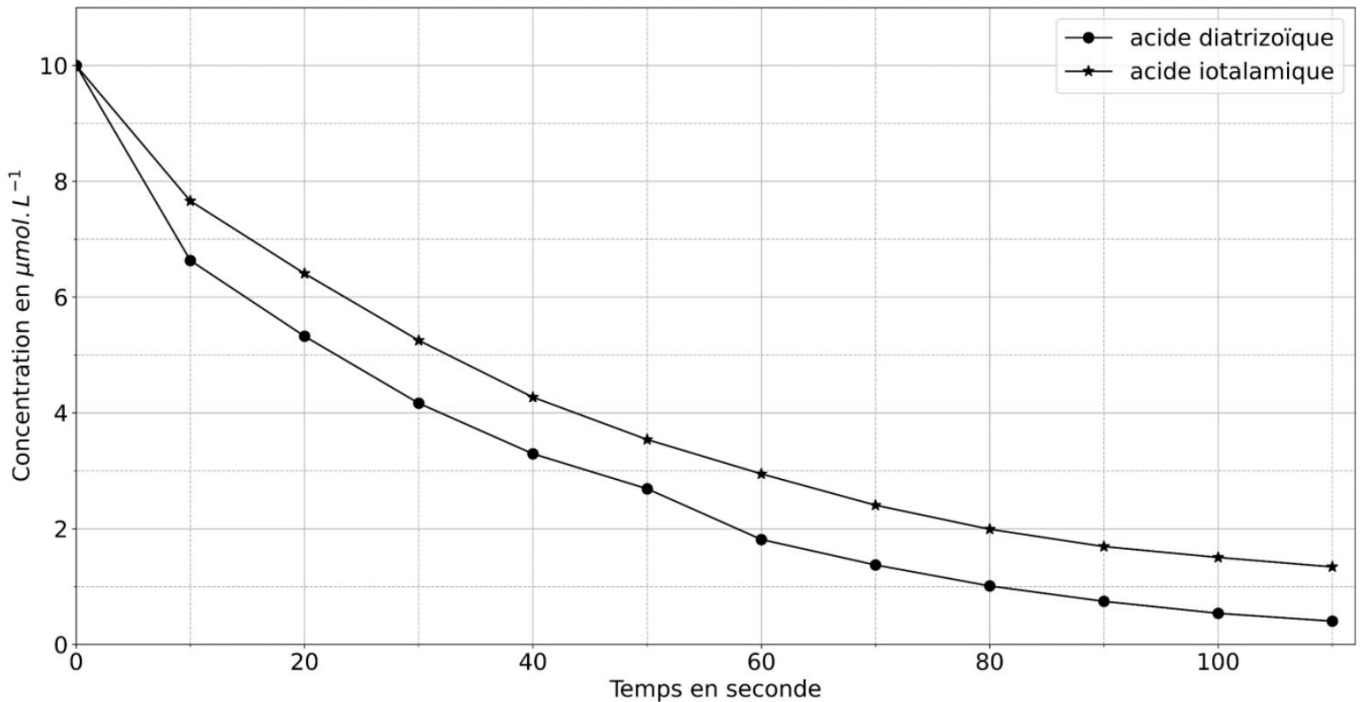


Figure 2. Cinétique de dégradation de deux produits de contraste

Source : Allard S., Criquet J. et al. Water Research. 2016

4. À l'aide de la figure 2, déterminer les valeurs des temps de demi-réaction pour les deux acides. Identifier le produit de contraste qui se dégrade le plus rapidement.

On s'intéresse dans un second temps à la dégradation de l'iopamidol en solution aqueuse. On note $[Iop](t)$ la concentration en iopamidol à la date t .

5. Donner la définition de la vitesse volumique W de disparition de l'iopamidol en fonction de sa concentration $[Iop](t)$.

Si la cinétique de dégradation est d'ordre 1 alors la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol peut s'écrire également : $V = k \times [Iop](t)$ où k est une constante positive.

6. En déduire que, dans ce cas, l'évolution temporelle de la concentration peut être modélisée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[Iop](t)}{dt} + k \times [Iop](t) = 0$$

À l'aide d'un programme Python (voir ci-dessous), les données de *Allard S., Criquet J. et al.* ont été modélisées en utilisant la solution de cette équation différentielle, qui est de la forme :

$$[Iop](t) = [Iop]_0 \times e^{-(k \cdot t)}$$

Dans cette expression, $[Iop]_0$ est égale à $[Iop](t = 0)$, concentration en iopamidol à la date $t = 0$.

Programme Python permettant de modéliser les données :

```
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit

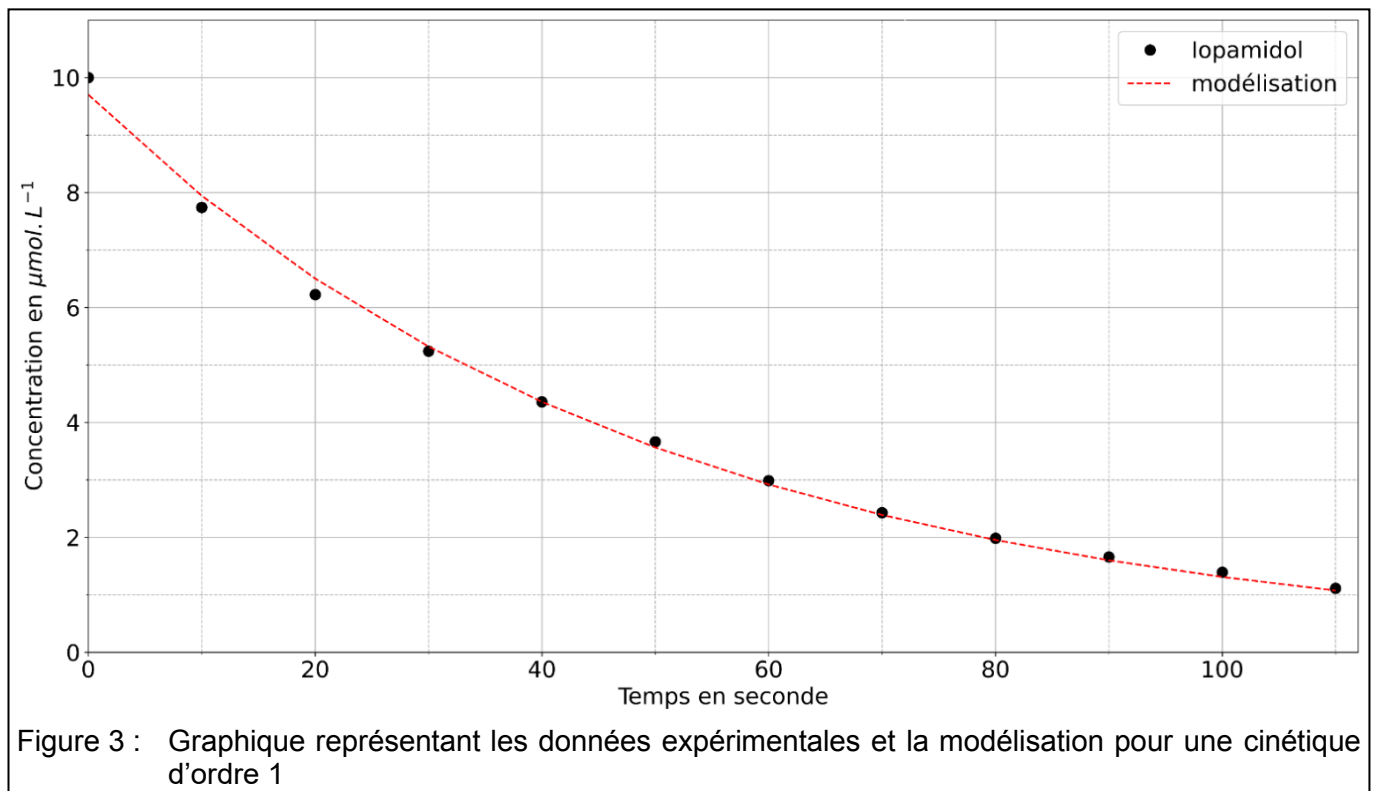
#Données
temps = np.array([0,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110])
Iopamidol = np.array([10.0,7.74,6.22,5.24,4.36,3.67,2.98,2.43,1.99,1.66,1.39,1.11])

def func(x, a, b):
    return a * np.exp(-b*x)          #modèle de notre fonction

#modélisation des données expérimentale par notre fonction
popt, pcov = curve_fit(func, temps, Iopamidol, bounds=(0, [15, 0.1]))
```

Les valeurs obtenues à l'aide du programme Python sont : $a = 9,70$ et $b = 0,020$.

7. À partir des données et de la courbe de modélisation représentée figure 3 ci-dessous, justifier que le modèle de la cinétique d'ordre 1 est validé. Relier les deux paramètres a et b du programme Python aux constantes $[Iop]_0$ et k .



Un établissement de santé souhaite traiter ses eaux usées à l'aide de rayonnement ultraviolet identique à celui utilisé par les chercheurs pour limiter son rejet d'iopamidol. La valeur de la concentration initiale de ses eaux usées en iopamidol $[Iop]_0$ est de $10,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il souhaite ne pas dépasser une concentration en masse de $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'eau traitée.

8. En précisant la méthode, déterminer la durée minimum t_m nécessaire du traitement.

Donnée : La valeur de la masse molaire de l'iopamidol est égale à $777 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.