



## Les piles électrochimiques

### Correction

Sujet 1

Bac STL SPCL --- Métropole juin 2016

#### 1. Informations sur les piles au lithium

Le lithium est le matériau le mieux adapté à la conception d'une pile car :

- C'est un métal, donc un conducteur qui peut constituer une électrode.
- C'est un bon réducteur car  $E^0 = -3,04V$  qui peut donc facilement être oxydé à l'anode. Avec le bon réducteur qu'est le lithium on va obtenir une f.e.m. relativement élevée aux bornes de cette pile.
- Le lithium a une capacité massique élevée ce qui est un avantage car pour une même masse transportée on stocke une énergie plus grande.
- Le lithium a une faible masse volumique, ce qui permet d'avoir une pile de faible masse.

#### 2. Fonctionnement d'une pile au lithium

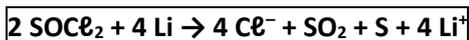
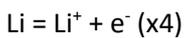
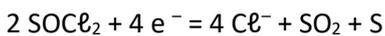
**2.1.**  $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$   $E_{\text{Li}} = E_{\text{Li}}^0 + 0,06 \times \log([\text{Li}^+]) = -3,04 + 0,06 \times \log 0,01 = -3,16 \text{ V}$

**2.2.** Force électromotrice de la pile :  $e = E^+ - E^-$

$E_{\text{carbone}} = +0,65 \text{ V} \rightarrow E^+ = 0,65 \text{ V}$  ;  $E_{\text{lithium}} = -3,16 \text{ V} \rightarrow E^- = -3,16 \text{ V}$

$e = E^+ - E^- = 0,65 - (-3,16) = 3,81 \text{ V}$

#### 2.3. Équation de la réaction



#### 2.4. L'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation du réducteur

Le schéma formel d'une oxydation d'un réducteur est  $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$

Ce que l'on identifie ici à la demi-équation qui concerne le lithium  $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$

L'anode est donc l'électrode de lithium

Réciproquement l'électrode de carbone est la cathode où se déroule la réduction.

#### 3. Durée de fonctionnement

**3.1.** Charge électrique :  $n_{\text{Li}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} = \frac{1,20}{6,90} = 0,174 \text{ mol}$

$Q = n_{e^-} \times F$  or  $n_{e^-} = n_{\text{Li}}$   $\hookrightarrow Q = 0,174 \times 9,65 \cdot 10^4 = 1,68 \cdot 10^4 \text{ C}$

**3.2.** Durée de fonctionnement :  $Q = I \times t \rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{1,68 \cdot 10^4}{0,01} = 1,68 \cdot 10^6 \text{ s} = 467 \text{ h} = 19,4 \text{ j}$

**3.3.** L'incertitude relative sur  $I$  ( $\frac{UI}{I} = 0,2 \cdot 10^{-2}$ ) est 12,5 fois plus faible que l'incertitude relative sur la masse ( $\frac{Um_{Li}}{m_{Li}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ).

Dans l'expression de  $\frac{Ut}{t}$ , le terme  $\left(\frac{UI}{I}\right)^2$  (égal à  $12,5^2 = 156$ ) est 156 fois plus faible que le terme  $\left(\frac{Um_{Li}}{m_{Li}}\right)^2$  ;

on peut donc négliger le terme  $\left(\frac{UI}{I}\right)^2$

$$\frac{Ut}{t} = \sqrt{\left(\frac{Um_{Li}}{m_{Li}}\right)^2 + \left(\frac{UI}{I}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{Um_{Li}}{m_{Li}}\right)^2} = \frac{Um_{Li}}{m_{Li}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

**3.4.**  $Ut = t \times \frac{Um_{Li}}{m_{Li}} = 19,4 \times 2,5 \cdot 10^{-2} = \boxed{0,5 \text{ jours}} \rightsquigarrow \boxed{t = (19,4 \pm 0,5) \text{ jours}}$

**3.5.** 18,9 jour < t < 19,9 jours

La traversée de l'Atlantique durant au moins 22 jours (supérieur à 19,9 jours), la pile n'a pas une autonomie suffisante pour fournir de l'énergie durant toute la traversée. De plus le calcul de la charge a été fait en supposant que tout le lithium présent pouvait être utilisé ce qui surestime l'autonomie.

<b>Sujet 2</b>	<b>Bac STL SPCL --- Polynésie juin 2019</b>
----------------	---

## PARTIE A : fabrication et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant

### 1. Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant

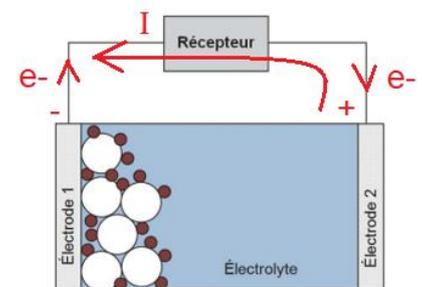
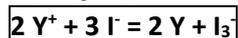
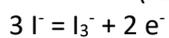
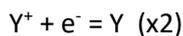
**1.1.** D'après le texte les électrons sortent de l'électrode 1 et sont récupérés par l'électrode 2

**1.2.** L'électrode 1 (pôle négatif de la pile) fournit les électrons : **c'est l'anode lieu d'une oxydation.**

L'électrode 2 (pôle positif de la pile) consomme les électrons : **c'est la cathode lieu d'une réduction**

**2.3.** Demi-équation à l'électrode 2 :  $\boxed{I_3^- + 2 e^- = 3 I^-}$

**2.4.** Equation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et le colorant ionisé



## 2. Étude de l'électrolyte

**2.1.** Il est préférable d'utiliser l'eau comme solvant car l'acétonitrile est un solvant nocif si on l'absorbe, s'il est respiré, s'il rentre en contact avec la peau. C'est de plus un liquide inflammable

**2.2.** Équation de dissolution de l'iodure de potassium :  $KI_{(s)} = K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$

**2.3.** Solubilité massique de l'iodure de potassium :  $s_m = s \times M = 8,61 \times 166 = 1,43 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = \boxed{1,43 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}$

donc pour dissoudre 8,0 g d'iodure de potassium, il faut un volume minimum d'eau de :

$$V = \frac{m}{S_m} = \frac{8}{1,43 \cdot 10^3} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} = \boxed{5,6 \text{ mL}}$$

**On aura bien la dissolution complète de 8,0 g d'iodure de potassium si on utilise 50 mL d'eau**

**2.4.** L'électrolyte est constitué d'espèces appartenant au couple d'oxydoréduction  $I_3^-/I^-$  et non au couple  $I_2/I^-$  car on réalise la dissolution du diiode dans une solution d'iodure de potassium. Et dans une telle solution, le diiode se trouve sous la forme  $I_3^-$

## PARTIE B : performances d'une cellule photovoltaïque à colorant

### 1. Étude de l'oxyde de Titane $TiO_2$

Les photons absorbés ont une énergie supérieure à 3,4 eV. La longueur d'onde du rayonnement absorbé limite est :

$$E = \frac{h \times C}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h \times C}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{3,4 \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,36 \cdot 10^{-6} \text{ m} = \boxed{0,36 \mu\text{m}}$$

L'oxyde de titane absorbe donc des rayonnements de longueur d'onde inférieure à 0,36  $\mu\text{m}$  (domaine de l'UV)

### 2. Rendement d'une cellule à colorant

**2.1.** Puissance électrique  $P_e$  fournie par la cellule à colorant :

$$P = U_e \times I_e = 0,73 \times 8,20 \cdot 10^{-3} = 5,986 \cdot 10^{-3} \text{ W} = 6,0 \text{ mW}$$

**2.2.** Rendement de photoconversion de la cellule de colorant :  $\eta = \frac{6}{100} = 6\%$

$$\mathbf{2.3.} \quad U(P_e) = P_e \times \sqrt{\left(\frac{U(U_e)}{U_e}\right)^2 + \left(\frac{U(I_e)}{I_e}\right)^2} = 5,986 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{0,02}{0,73}\right)^2 + \left(\frac{0,41}{8,20}\right)^2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ W} = \boxed{0,3 \text{ mW}}$$

$$\mathbf{Pe = (6,0 \pm 0,3) mW \rightsquigarrow 5,7 mW < Pe < 6,3 mW}$$

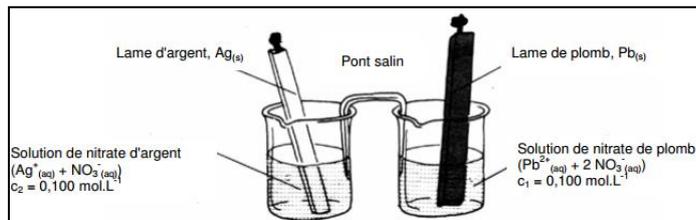
**2.4.** En tenant compte de l'incertitude  $U(P_e)$  déterminer le nombre minimum de cellules N de ce type à utiliser, pour être certain du bon fonctionnement

Pour un baladeur mp3 de puissance  $P_b = 0,30 \text{ W}$ , il faudrait au minimum :

$$\text{nombre de cellules} = \frac{300}{5,7} = \boxed{53 \text{ cellules}}$$

## 1. La pile étudiée et son fonctionnement

**1.1.** Schématisation de la pile que l'on peut construire avec ce matériel :



**1.2.** Le fonctionnement de cette pile est décrit par la réaction :  $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})} = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

Le quotient de réaction initial est  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{0,100}{0,100^2} = \boxed{10,0}$

**1.3.** Un système évolue spontanément dans le sens direct si  $Q_{r,i} < K$ , dans le sens inverse si  $Q_{r,i} > K$ . Si  $Q_{r,i} = K$  le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

**1.4.** Dans cette expérience  $Q_{r,i} = 10,0 \ll K (= 6,8.10^{28})$ . Le système est hors équilibre, la réaction a lieu en sens direct, les atomes de plomb libèrent des électrons qui circulent dans le circuit puis sont consommés par les cations argent. La pile débite donc un courant électrique.

**1.5.** Potentiel de l'électrode d'argent :  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^0 + \frac{0,06}{1} \times \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,06 \times \log 0,1 = \boxed{0,74 \text{ V}}$$

Potentiel de l'électrode de plomb :  $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}$

$$E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = E^0 + \frac{0,06}{2} \times \log[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,03 \times \log 0,1 = \boxed{-0,16 \text{ V}}$$

Force électromotrice de la pile :  $E = E^+(\text{Ag}) - E^-(\text{Pb}) = 0,74 + 0,16 = \boxed{0,9 \text{ V}}$

**1.6.** Le potentiel de l'électrode d'argent est supérieur au potentiel de l'électrode de plomb. L'électrode d'argent est le pôle positif de la pile (cathode) et l'électrode de plomb est l'électrode négative de la pile (anode)

## 2. Après une heure d'utilisation

**2.1.** Quantité d'électricité échangée pendant 1 h d'utilisation avec une intensité  $I = 65 \text{ mA}$  :

$$Q = I \cdot \Delta t \text{ avec } I \text{ en A et } \Delta t \text{ en s} \Rightarrow Q = 65 \cdot 10^{-3} \times 3600 = \boxed{2,3 \cdot 10^2 \text{ C}}$$

**2.2.** Quantité d'électrons échangée :  $n(\text{e}^-) = \frac{I \times \Delta t}{F} = \frac{65 \cdot 10^{-3} \times 3600}{9,65 \cdot 10^4} = \boxed{2,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

**2.3.** Quantité d'ion  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  formée : La demi-équation  $\text{Pb}_{(\text{s})} = \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$  montre que  $n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{n_{\text{e}^-}}{2}$

$$n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{2,42 \cdot 10^{-3}}{2} = \boxed{1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

**2.4.** Concentration en ion  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  dans le bécher (1) :

Dans le bécher la quantité d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  est

$$n(\text{Pb}^{2+})_f = n(\text{Pb}^{2+})_i + n(\text{Pb}^{2+})_{\text{formée}} = C_1 \times V_1 + n(\text{Pb}^{2+})_{\text{formée}} = 0,100 \times 0,1 + 1,21 \cdot 10^{-3} = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_f = \frac{n(\text{Pb}^{2+})_f}{V_{\text{solution}}} = \frac{1,12 \cdot 10^{-2}}{0,1} = \boxed{1,12 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}} > C_1 \text{ la concentration de ces ions a augmenté.}$$

### 3. Dosage des ions argent(I) dans le bécher (2)

**3.1.a.** La quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  reste constante pendant la consommation des ions  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$  et l'apparition du précipité  $\text{AgSCN}$ . Les réactions (a) et (b) ne se déroulent donc pas en même temps. La réaction (a) se déroule en premier.

**3.1.b.** Dès la première goutte de la solution d'ions thiocyanate  $\text{SCN}^{-}_{(aq)}$ , le précipité blanc  $\text{AgSCN}_{(s)}$  apparaît. L'équivalence de ce dosage se produit lorsque que tous les ions argent(I) ont été consommés.

Au-delà du volume équivalent, l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'ions thiocyanate  $\text{SCN}^{-}_{(aq)}$  provoque l'apparition des ions complexes  $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$  qui sont rouges. L'apparition d'une coloration rouge sang indique l'équivalence. Les ions  $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$  constituent un indicateur de fin de réaction.

**3.2.a.** Le nombre de chiffres significatifs donné pour  $V_p$  indique l'utilisation d'une **pipette jaugée de 20,0 mL**.

**3.2.b.** Équation support du titrage :  $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{SCN}^{-}_{(aq)} = \text{AgSCN}_{(s)}$

À l'équivalence  $n(\text{Ag}^{+})_{\text{initiale}} = n(\text{SCN}^{-})_{\text{versée}}$

$$[\text{Ag}^{+}] \times V_p = [\text{SCN}^{-}] \times V_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{Ag}^{+}] = \frac{[\text{SCN}^{-}] \times V_{\text{eq}}}{V_p} = \frac{2,0 \cdot 10^{-1} \times 7,5}{20} = \boxed{7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

**4. L'équilibre chimique est-il atteint ?**

**4.1.**  $Q_{r,f} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_f}{[\text{Ag}^{+}]_f^2} = \frac{1,12 \cdot 10^{-1}}{(7,5 \cdot 10^{-2})^2} = \boxed{20} < K$ , l'équilibre n'est pas atteint : la pile continue de fournir du

courant

**4.2.** Potentiel de l'électrode d'argent :  $\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$

$$E(\text{Ag}^{+} / \text{Ag}) = E^0 + \frac{0,06}{1} \times \log[\text{Ag}^{+}] = 0,80 + 0,06 \times \log(7,5 \cdot 10^{-2}) = \boxed{0,73 \text{ V}}$$

Potentiel de l'électrode de plomb :  $\text{Pb}^{2+} + 2 e^{-} = \text{Pb}$

$$E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = E^0 + \frac{0,06}{2} \times \log[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,03 \times \log 0,112 = \boxed{-0,16 \text{ V}}$$

$$\text{Force électromotrice de la pile : } E = E^{+}(\text{Ag}) - E^{-}(\text{Pb}) = 0,73 + 0,16 = \boxed{0,89 \text{ V}}$$

**Sujet 4**

**Bac S --- Polynésie 2012**

**1.1.** On détermine la polarité de la pile grâce aux branchements de l'ampèremètre

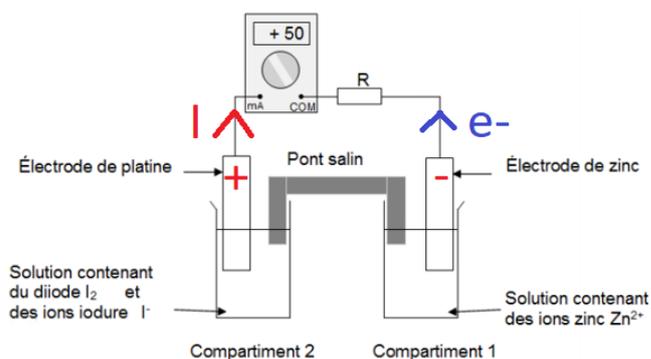
**1.2.** L'électrode de platine est l'électrode positive de la pile : c'est la cathode.

Dans la demi-pile on a une réduction :  $\boxed{\text{I}_2 + 2 e^{-} = 2 \text{I}^{-}}$

L'électrode de zinc est l'électrode négative de la pile : c'est l'anode

Dans la demi-pile on a une oxydation :  $\boxed{\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^{-}}$

**1.3.** Equation de la réaction :  $\boxed{\text{I}_2 + \text{Zn} = 2 \text{I}^{-} + \text{Zn}^{2+}}$



**1.4. Potentiel de l'électrode de platine :**

$$E(I_2 / I^-) = E^0 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0,54 + 0,03 \times \log \frac{0,1}{(0,05)^2} = \boxed{0,59 \text{ V}}$$

**Potentiel de l'électrode de zinc :**

$$E(Zn^{2+} / Zn) = E^0 + \frac{0,06}{2} \times \log [Zn^{2+}] = -0,76 + 0,03 \times \log 0,1 = \boxed{-0,79 \text{ V}}$$

**Force électromotrice de la pile :**  $E = E^+(Pt) - E^-(Zn) = 0,59 + 0,79 = \boxed{1,38 \text{ V}}$

**2.1. Equation de la réaction :**  $\boxed{I_2 + Zn = 2 I^- + Zn^{2+}}$

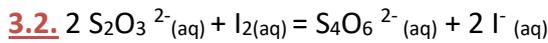
Quotient de réaction initial :  $Q_{r,i} = \frac{[I^-]_i^2 \times [Zn^{2+}]_i}{[I_2]_i} = \frac{0,05^2 \times 0,1}{0,1} = \boxed{2,5 \cdot 10^{-3}}$

**2.2.**  $Q_{r,i} \ll K \Rightarrow$  la réaction se fait dans le sens direct

**2.3.** Lorsque la pile fonctionne le quotient de réaction va augmenter pour atteindre la valeur de K : la concentration en ions iodure va augmenter, la concentration en ions  $Zn^{2+}$  va augmenter et la concentration en  $I_2$  va diminuer

**3. durée de fonctionnement de la pile**

**3.1.** la burette contient la solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1$   
Le bécher contient le diiode restant dans le compartiment 2 (volume 100 mL)



À l'équivalence la quantité d'ions thiosulfate versée est égale à la quantité de diiode restant dans le compartiment 2 : tout le diiode disparaît, donc la couleur marron du diiode disparaît.

**3.3.**  $\frac{n_{S_2O_3^{2-}}(eq)}{2} = n_{I_2}(\text{dosé})$

$$n_{I_2}(\text{dosé}) = \frac{C_1 \times V_1(eq)}{2} = \frac{0,2 \times 14,7 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**3.4. Quantité initiale de diiode avant que la pile ne fonctionne :**

$$n_{I_2}(\text{initiale}) = [I_2] \times V_2 = 0,1 \times 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité de diiode consommé lors du fonctionnement de la pile

$$n_{I_2}(\text{consommé}) = n_{I_2}(\text{initial}) - n_{I_2}(\text{dosé}) = 1,0 \cdot 10^{-2} - 1,47 \cdot 10^{-3} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**3.5. D'après l'équation**  $\boxed{I_2 + 2 e^- = 2 I^-}$

$$n_{e^-} = 2 \times n_{I_2} = 2 \times 8,5 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

**3.6. Durée de fonctionnement**

$$I = \frac{n_{e^-} \times F}{\Delta t} \rightarrow \Delta t = \frac{n_{e^-} \times F}{I} = \frac{1,7 \cdot 10^{-2} \times 96500}{50 \cdot 10^{-3}} = 32810 \text{ s} = 9 \text{ h } 6 \text{ min } 50 \text{ s}$$