EXERCICE I. RÉACTION D'OXYDOREDUCTION AVEC LE COUPLE $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ (6,5 points)

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant du dihydrogène. On l'obtient principalement à partir du minerai de sulfure de zinc (ZnS). Le métal zinc est utilisé notamment comme électrode dans de nombreuses piles telles que les piles salines et alcalines. Une autre application du zinc à l'état métallique est son utilisation comme couche protectrice sur l'acier pour lutter contre la corrosion. Une technique possible est l'électrozingage qui consiste à faire un dépôt de zinc sur un métal par électrolyse.

Données :

- Couleurs de solutions : - une solution aqueuse contenant des ions cuivre Cu^{2+} est bleue ;
  - une solution aqueuse contenant du diiode (I_2) est orange.
- Couples d'oxydo-réduction : $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ $Al^{3+}(aq)/Al(s)$ $I_2(aq)/I^-(aq)$
- Masse molaire : $M_{Zn} = 65,4\ g.mol^{-1}$; $M_{Al} = 27,0\ g.mol^{-1}$
- Valeur du Faraday : $1\ F = 9,65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$
- Charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19}\ C$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

1. Première expérience : réaction avec le couple $Cu^{2+}(aq)$ / $Cu(s)$

Dans un becher, on introduit :
- un volume $V_1 = 20$ mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre contenant des ions $Cu^{2+}(aq)$ de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1}\ mol.L^{-1}$;
- un volume $V_2 = 10$ mL d'une solution aqueuse de sulfate de zinc contenant des ions $Zn^{2+}(aq)$ de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-1}\ mol.L^{-1}$;
- une lame de cuivre ;
- une lame de zinc.

Après quelques minutes, on observe plusieurs faits expérimentaux :
- le mélange réactionnel initialement bleu est devenu quasiment incolore ;
- un dépôt métallique rougeâtre est apparu sur la lame de zinc ;
- le mélange réactionnel a subi une légère augmentation de température.

On suppose que la transformation chimique qui se produit est modélisée par la réaction dont l'équation (1) figure ci-dessous. La constante d'équilibre de cette réaction a pour valeur $K = 2 \times 10^{37}$.

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad \textbf{équation (1)}$$

1.1. Disposant de l'équation de la réaction ci-dessus, donner l'expression du quotient de réaction Q_r.
1.2. Calculer la valeur de ce quotient de réaction à l'état initial.
1.3. Appliquer le critère d'évolution spontanée et déterminer le sens d'évolution du système. Montrer que le sens d'évolution prévu est cohérent avec les observations expérimentales.

2. Deuxième expérience : étude de la pile zinc - aluminium

On dispose maintenant :

- de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de zinc contenant des ions $Zn^{2+}(aq)$ de concentration $3{,}0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1} ;
- de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium contenant des ions $Al^{3+}(aq)$ de concentration $1{,}0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1} ;
- d'une lame de zinc de masse m_1 = 3,0 g ;
- d'une lame d'aluminium de masse m_2 = 3,0 g ;
- d'un pont salin ;
- d'un conducteur ohmique de résistance R ;
- de fils de connexion.

2.1. Schématisation de la pile

2.1.1. Réaliser le schéma annoté de la pile Zinc – Aluminium.

2.1.2. *On branche un conducteur ohmique aux bornes de la pile.*
Compléter le schéma de la question précédente.

2.2. Principe de fonctionnement de la pile

L'équation de la réaction qui se produit quand la pile débite est :

$$3\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Al(s) = 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Zn(s)$$

2.2.1. Écrire l'équation de la réaction électronique qui se produit à l'électrode de zinc et celle qui se produit à l'électrode d'aluminium.

2.2.2. En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur. Justifier votre réponse.

2.2.3. Indiquer sur le schéma :
- le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur ;
- le sens du courant ;
- la polarité de la pile.

2.3. Étude de la pile en fonctionnement

2.3.1. Déterminer les quantités de matières initiales (en mol) en ion Zn^{2+} et en aluminium solide Al(s), sachant qu'on utilise la totalité des solutions disponibles pour réaliser la pile.

2.3.2. Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système **(voir annexe 1 en page 10)**.
En déduire le réactif limitant et la valeur x_{max} de l'avancement maximal.

2.3.3. Calculer la quantité maximale d'électricité Q_{max} que peut débiter cette pile. Justifier votre raisonnement à l'aide de la dernière colonne du tableau descriptif du système de l'**annexe 1 page 10**.

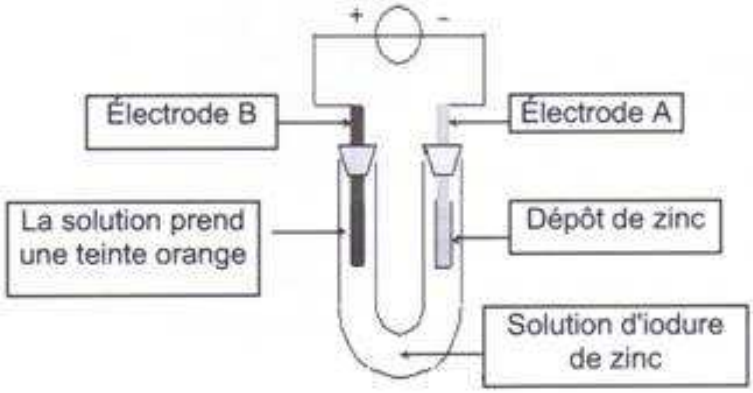
2010 Antilles Guyane remplacement

3. Troisième expérience : électrolyse d'une solution d'iodure de zinc

Pour faire cette expérience, on réalise un montage (représenté ci-dessous) comprenant un générateur, un tube en U rempli d'une solution aqueuse d'iodure de zinc (contenant des ions zinc Zn^{2+} et des ions iodure I^-) et deux électrodes A et B.

On constate que :

- sur l'électrode A, il se forme un dépôt métallique de zinc ;
- du côté de l'électrode B, la solution prend une teinte orange.



3.1. Au niveau de l'électrode B :

3.1.1. Quel est le produit formé au niveau de l'électrode B ?

3.1.2. Écrire la demi-équation électronique correspondante.

3.2. Écrire l'équation de la réaction électronique modélisant la transformation sur l'électrode A.

3.3. Parmi les électrodes A et B, identifier l'anode et la cathode en justifiant vos réponses.

3.4. Étude quantitative de l'électrolyse :

Au cours de l'électrolyse, l'intensité du courant a été maintenue à la valeur I = 500 mA. Un dépôt de zinc de masse m_{Zn} = 1,50 g a été obtenu sur l'électrode A.

3.4.1. Calculer la quantité de matière d'électrons n_{e^-} (en mol) qui a circulé pendant l'électrolyse. On pourra raisonner sur l'équation de la réaction mise en oeuvre au niveau de l'électrode A ou sur toute autre justification bien argumentée.

3.4.2. En déduire la quantité d'électricité Q mise en jeu pendant l'électrolyse.

3.4.3. Déterminer la durée Δt de l'électrolyse.

4. Bilan

Pour chacune des trois expériences ci-dessus, indiquer à l'aide de croix sur le tableau, situé en **annexe 1 page 10**, si la transformation chimique mise en jeu :

- est spontanée ou forcée ;
- nécessite de l'énergie ou libère de l'énergie.

Annexe 1 de l'exercice I. à rendre avec la copie

2.3.2. Tableau descriptif du système :

Équation		$3\ Zn^{2+}(aq)$ +	$2\ Al(s)$ =	$2\ Al^{3+}(aq)$ +	$3\ Zn(s)$	
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				Quantité d'électrons échangée (mol)
État initial	0			$1{,}0 \times 10^{-2}$	$4{,}6 \times 10^{-2}$	0
En cours de transformation	x					
État maximal	x_{max}					

4. Bilan :

Transformation chimique :	spontanée	forcée	nécessitant de l'énergie	libérant de l'énergie
Première expérience				
Deuxième expérience				
Troisième expérience				

2010 Antilles Guyane remplacement

EXERCICE III. DE LA CHIMIE ... DE LA CHIMIE, VOUS DIS-JE ! (6,5 points)

Cet exercice est un QROC (questions à réponses ouvertes et courtes). À chaque affirmation, correspond une seule bonne réponse. Votre choix doit impérativement être accompagné de justifications ou de commentaires brefs (définitions, calculs, exemples ou contre-exemples...) – à l'exception des questions pour lesquelles l'énoncé précise « Aucune justification demandée ».

1 – Autoprotolyse de l'eau.

1.1. *L'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est :*

1.1.1. $H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O$

1.1.2. $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$

1.1.3. $2\,H_2O + 2\,e^- = H_2 + 2\,HO^-$ *Aucune justification demandée*

1.2. *La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée :*

1.2.1. le produit de solubilité de l'eau.

1.2.2. le quotient de réaction de l'eau.

1.2.3. le produit ionique de l'eau. *Aucune justification demandée*

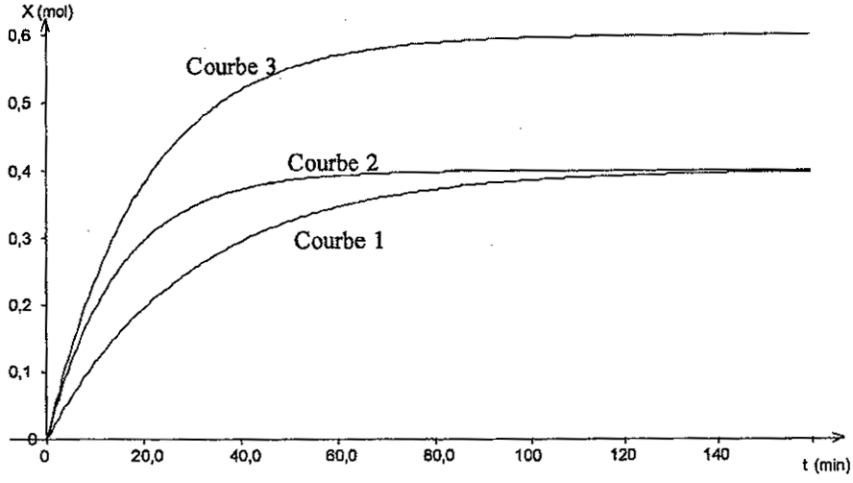
1.3. *On peut également interpréter cette constante d'équilibre comme :*

1.3.1. la constante d'acidité du couple H_2O / HO^-.

1.3.2. la constante d'acidité du couple H_3O^+ / H_2O.

1.3.3. la constante d'acidité du couple H_3O^+ / HO^-.

2 - *On met en présence 0,6 mole d'acide carboxylique et 0,6 mole d'alcool puis, sans intervenir en aucune façon, on laisse évoluer le mélange maintenu à une température T constante.*
Le suivi cinétique de la transformation qui se déroule a permis de tracer les courbes 1 et 2, représentant l'évolution de l'avancement x au cours du temps :



2.1. *La vitesse volumique de réaction :*

2.1.1. est nulle à l'instant de date t = 0 s.

2.1.2. est maximale à l'instant de date t = 0.

2.1.3. est exprimée en $mol.min^{-1}$.

2.2. *La courbe 3 :*

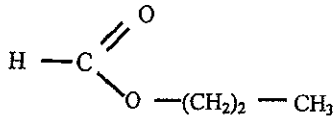
2.2.1. peut être obtenue en réalisant la transformation à une température T_3 supérieure à T_2.

2.2.2. peut être obtenue en réalisant la transformation à une température T_3 supérieure à T_2 et en présence d'un catalyseur.

2.2.3. ne peut pas être obtenue dans les conditions décrites.

2010 Asie

2.3. *L'ester obtenu a pour formule semi-développée :*



Son nom est :

2.3.1. le propanoate de méthyle.
2.3.2. le méthanoate de propanyle.
2.3.3. le méthanoate de propyle. *Aucune justification demandée*

3 – *À une transformation chimique est associée la réaction d'équation :* $2\,A + B = 2\,C + 3\,D$ *où les espèces chimiques A, B, C et D n'ont pas besoin d'être précisées.*
Les mesures ont permis d'établir le tableau d'avancement suivant :

	Avancement	*2 A* +	*B* =	*2 C* +	*3 D*
État initial	*0*	*0,40*	*0,30*	*0*	*0*
État final	x_{final}	*0,30*	*0,25*	*0,10*	*0,15*

3.1. *Le taux d'avancement final de cette transformation est :*
3.1.1. $\tau = 0{,}25$ 3.1.2. $\tau = 0{,}50$ 3.1.3. $\tau = 0{,}75$

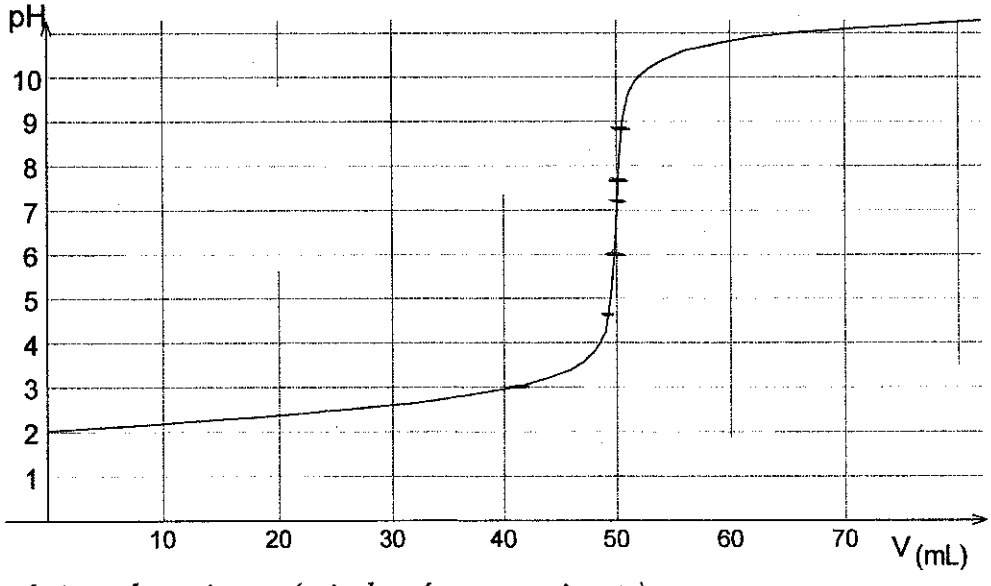
3.2. *Dans les conditions de l'expérience, la constante d'équilibre K associée à cette équation est K = 1,08.*
Cette valeur :
3.2.1. dépend de la composition initiale du système.
3.2.2. dépend de la composition initiale du système et de la température.
3.2.3. dépend de la température. *Aucune justification demandée*

3.3. *Le taux d'avancement final de la transformation :*
3.3.1. dépend à la fois de la constante d'équilibre K et de la composition initiale du système.
3.3.2. ne dépend que de la composition initiale du système.
3.3.3. ne dépend que de la constante d'équilibre K. *Aucune justification demandée*

4 – *On considère un acide noté AH. Lors de la préparation d'une solution aqueuse, la transformation de cet acide avec l'eau est quasi totale. On titre cette solution par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté connue.*

4.1. *L'équation de la réaction de titrage est :*
4.1.1. $AH + HO^- = H_2O + A^-$
4.1.2. $H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O$
4.1.3. $A^- + H_3O^+ = AH + H_2O$

4.2. *Le suivi pH-métrique de ce titrage a permis d'obtenir la courbe ci-contre :*



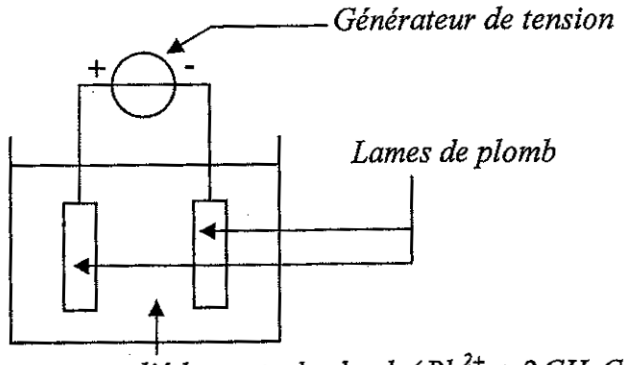
Pour réaliser un suivi colorimétrique de ce titrage (voir données page suivante) :
4.2.1. seul le bleu de bromothymol convient.
4.2.2. le bleu de bromothymol et le rouge de crésol conviennent.

4.2.3. le bleu de bromothymol, le rouge de crésol et le bleu de bromophénol conviennent.

Données :

Indicateur coloré	*Teinte acide*	*Zone de virage*	*Teinte basique*
bleu de bromophénol	*jaune*	*3,0 – 4,6*	*bleu*
bleu de bromothymol	*jaune*	*6,0 – 7,6*	*bleu*
rouge de crésol	*jaune*	*7,2 – 8,8*	*rouge*

5 – *On réalise le montage suivant :*



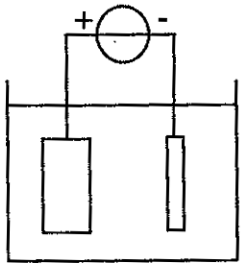
Seul le couple Pb^{2+} / Pb intervient.

5.1. *Ce montage permet de réaliser :*

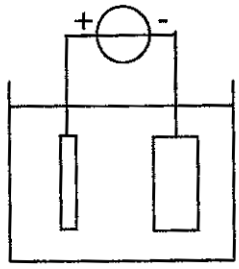
5.1.1. une pile.
5.1.2. une électrolyse.
5.1.3. une transformation spontanée.

5.2. *Au bout de quelques minutes, on observe :*

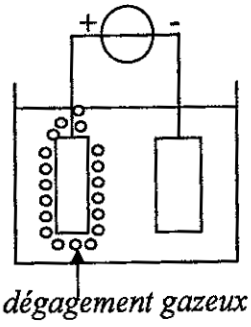
5.2.1.



5.2.2.



5.2.3.



6 – *On considère*

- *une solution aqueuse S_1 de nitrate de plomb (II) : ($Pb^{2+}_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)}$) telle que*

$$[Pb^{2+}_{(aq)}] = 1{,}0\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$$

- *une solution aqueuse S_2 de chlorure de fer (II) : ($Fe^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$) telle que*

$$[Fe^{2+}_{(aq)}] = 4{,}0\times10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

La constante d'équilibre K associée à la réaction d'équation : $Pb^{2+}{}_{(aq)} + Fe_{(s)} = Pb_{(s)} + Fe^{2+}{}_{(aq)}$ vaut $3{,}0\times10^{10}$.

6.1. *Une pile est constituée des deux demi-piles suivantes, reliées par un pont salin :*

- *une lame de plomb plongeant dans la solution S_1*
- *une lame de fer plongeant dans la solution S_2*

On la branche aux bornes d'un conducteur ohmique de résistance R = 100 Ω.

Après une durée de fonctionnement de 30 minutes :

6.1.1. la masse de la lame de fer a augmenté.
6.1.2. la masse de la lame de fer a diminué.
6.1.3. la valeur de la résistance R n'a aucune influence sur la variation de masse des lames.

6.2. *Dans un bécher, on plonge une lame de plomb dans un mélange de 20 mL de la solution S_1 et de 20 mL de la solution S_2 :*

6.2.1. le système n'évoluera pas.

6.2.2. on observera la formation d'un dépôt de fer sur la lame de plomb.

6.2.3. la masse de la lame de plomb va augmenter.

EXERCICE III. LA PILE GÉNÉPAC (4 points)
(GÉNérateur Électrique à Pile À Combustible)

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 CO_2 ». 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 CO_2 ».

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.

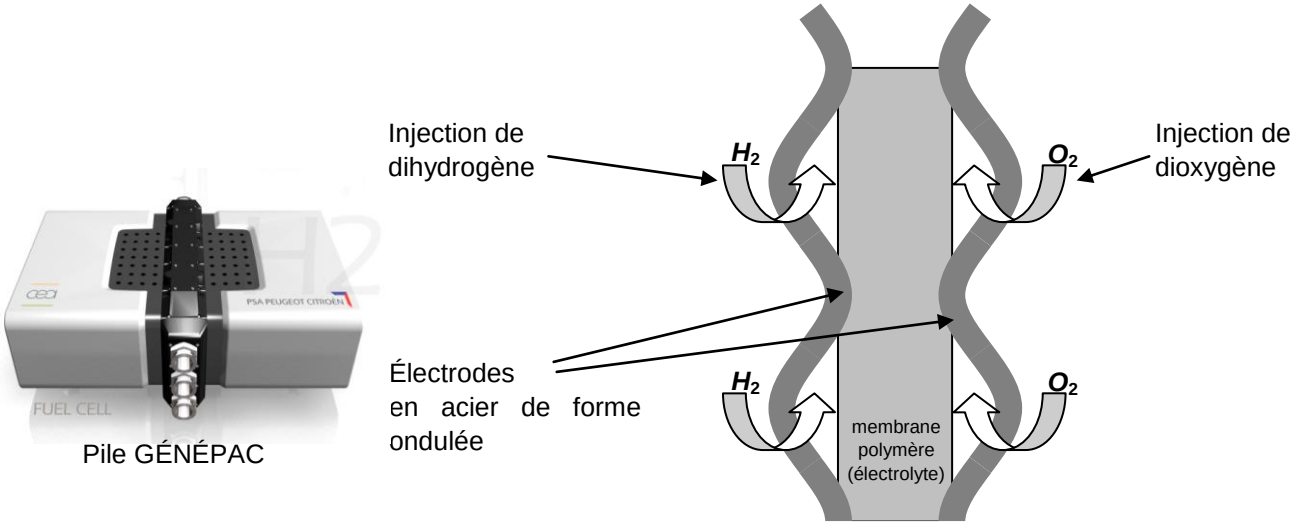


Figure 4. Schéma d'une des 170 cellules élémentaires

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 : $M(H) = 1,0$ g.mol^{-1} ; $M(O) = 16,0$ g.mol^{-1} ;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \times 10^{23}$ mol^{-1} ;
- constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J.K^{-1}.mol^{-1} ;
- pression normale : $P_0 = 1,01 \times 10^5$ Pa ;
- température normale : $T_0 = 273$ K ;
- loi des gaz parfaits dans les conditions normales de pression et de température : $P_0.V_0 = n.R.T_0$, où n représente la quantité de matière de gaz et V_0 son volume ;
- charge électrique élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C ;
- couples d'oxydo-réduction mis en jeu dans la réaction : $H^+(aq)$ / $H_2(g)$ et $O_2(g)$ / $H_2O(\ell)$.

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 :
$2\ H_2(g) + O_2(g) = 2\ H_2O(\ell)$

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 $I = 120$ 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 $n_R(H_2)$ 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 $n_C(H_2)$ la quantité de matière de dihydrogène disponible pour chaque cellule élémentaire. Quelle est la relation entre $n_C(H_2)$ et $n_R(H_2)$?

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 $n_C(H_2)$. 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 $\Delta t = \dfrac{2.n_C(H_2).N_A.e}{I}$.

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

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE III

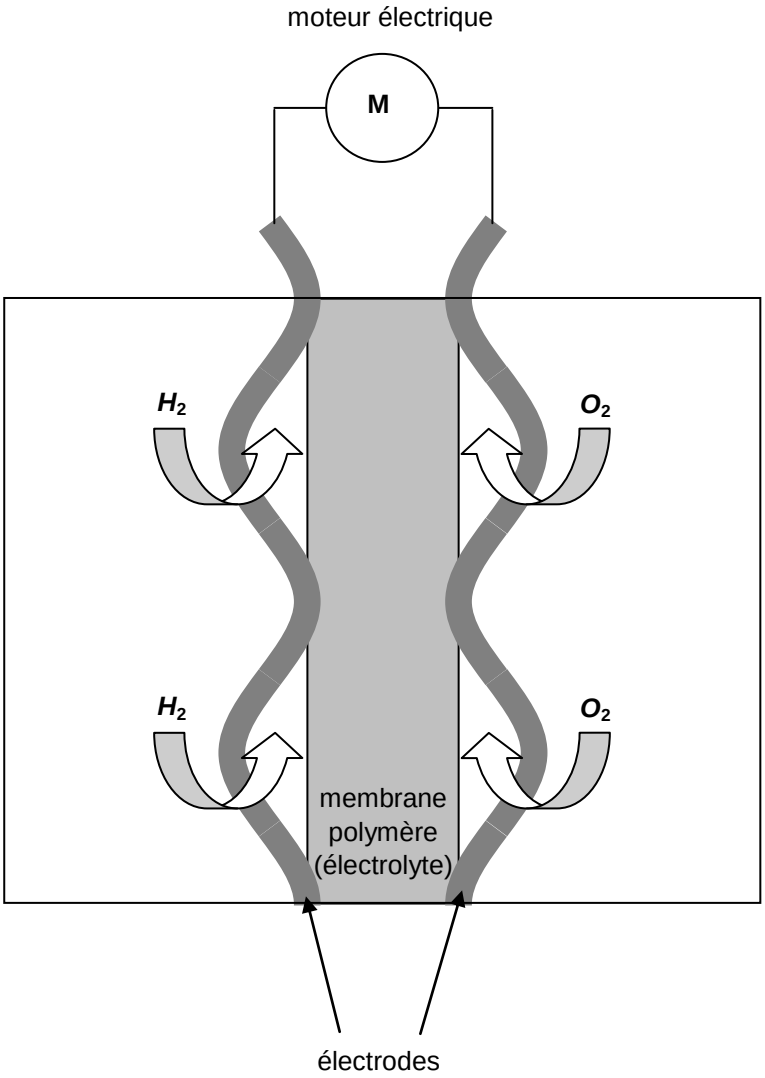


Figure 5. Schéma d'une des 170 cellules élémentaires qui alimentent le moteur