

EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME CHIMIQUE (APPLICATION A LA PILE)

Exercice 1 : Déterminer un avancement final

Une solution aqueuse de volume V est obtenue en introduisant dans de l'eau 0.010mol d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et 0.010mol d'éthanoate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$; $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$).

La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide ascorbique et l'ion éthanoate est égale à 4.9 à 25°C .

1. Ecrire l'équation de la réaction acidobasique considérée.
2. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations des différentes espèces mises en jeu.
3. Etablir un tableau d'avancement et déterminer la valeur de l'avancement de la réaction dans l'état d'équilibre.

Exercice 2 : Détermination d'une constante d'équilibre

Un volume $V=50,0\text{mL}$ d'une solution aqueuse a été obtenue en apportant $n_1=2.50\text{mmol}$ d'acide méthanoïque HCOOH et $n_2=5.00\text{mmol}$ d'éthanoate de sodium, ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$; $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$). A l'état final, à 25°C , sa conductivité σ vaut 0.973S/m .

1. Ecrire l'équation de la réaction et établir son tableau d'avancement.
2. Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction de l'avancement x_f dans l'état final.
3. En déduire la valeur de x_f de l'avancement dans l'état d'équilibre.
4. Déterminer à l'état d'équilibre les concentrations effectives des espèces chimiques participant à la réaction.
5. Déterminer la constante d'équilibre.

Données : les conductivités molaires ioniques à 25°C sont :

- Pour l'ion HCOO^- , $\lambda_1 = 5.46 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Pour l'ion CH_3CO_2^- , $\lambda_2 = 4.09 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Pour l'ion sodium, $\lambda_3 = 5.01 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 3 : Une batterie comestible (BAC 2024)

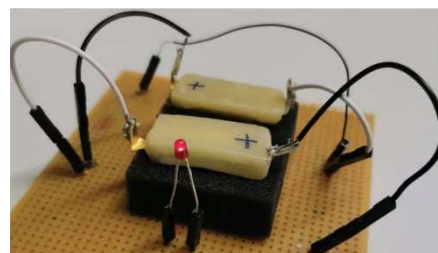
L'électronique comestible est au cœur de l'attention des scientifiques qui cherchent à améliorer la réalisation de certains diagnostics de santé, et le déploiement d'équipements médicaux facilement ingérables et sans danger.

Un nouveau pas vient d'être franchi avec la création d'une batterie rechargeable entièrement comestible, pouvant se dissoudre dans le corps humain en toute sécurité.

D'après <https://www.futura-sciences.com/>

Dans cet exercice, on s'intéresse à deux utilisations possibles de ce prototype :

- alimenter de petits équipements électroniques permettant de surveiller la santé d'un patient ;
- remplacer les piles rechargeables présentes dans les jouets, dispositifs sources d'intoxication après ingestion par les jeunes enfants. (non traité dans ce chapitre)



Prototype de batterie comestible développée par les chercheurs de l'Institut Italien de Technologie

1. Composition et fonctionnement de la pile

Le prototype réalisé par des chercheurs italiens est constitué de deux électrodes :

- la première notée CA / R est en or, recouverte de charbon actif et de 0,75 mg de riboflavine ou vitamine B2 ;
- la seconde notée CA / Q est en or, recouverte de charbon actif et de 0,60 mg de quercétine (pigment végétal présent dans les câpres ou l'oignon rouge).

L'ensemble est séparé par un film d'algue Nori immergé dans une solution électrolytique d'hydrogénosulfate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$; $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$) puis encapsulé dans de la cire d'abeille (**Figure 1**).

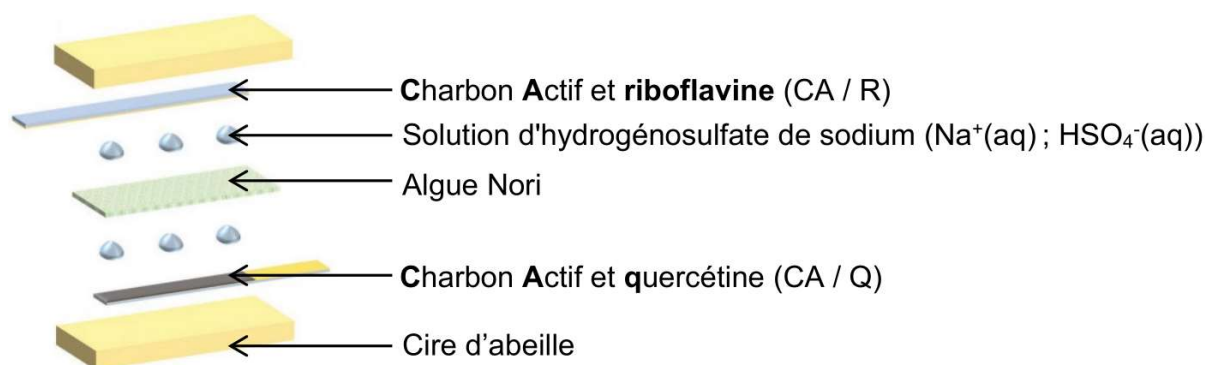


Figure 1 : composition de la pile – D'après Adv. Mater. 2023, 35, 2211400

Lors de son fonctionnement, la pile permet d'obtenir une tension de 0,65 V et de délivrer un courant d'intensité constante de 48 μA pendant une durée $\Delta t = 12$ minutes. Ce courant permet selon les scientifiques italiens d'alimenter de petits dispositifs médicaux.

Données :

- informations relatives à la riboflavine et la quercétine :

	Formule Brute	Masse molaire moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Couple oxydant / réducteur
riboflavine (R)	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$	376,36	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6(\text{s})$ / $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6(\text{s})$
quercétine (Q)	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$	302,24	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7(\text{s})$ / $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7(\text{s})$

- nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le Faraday est la valeur absolue de la charge électrique d'1 mol d'électrons.

Q.1. Écrire la demi-équation de la réaction électrochimique modélisant la transformation de la riboflavine lors du fonctionnement de la pile.

Q.2. En déduire si la riboflavine subit une oxydation ou une réduction. Justifier.

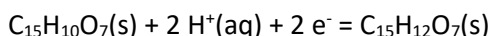
La pile comestible est utilisée pour alimenter une résistance.

Q.3. Compléter le schéma de fonctionnement de la pile situé en **ANNEXE à rendre avec la copie** en mentionnant :

- la borne positive
- la borne négative
- le sens du courant dans le circuit
- le sens des électrons dans le circuit

Q.4. Indiquer le rôle joué par le film d'algue Nori immergé dans la solution électrolytique d'hydrogénosulfate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$; $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$).

La réaction électrochimique modélisant la transformation mise en jeu sur l'électrode recouverte de quercétine est :

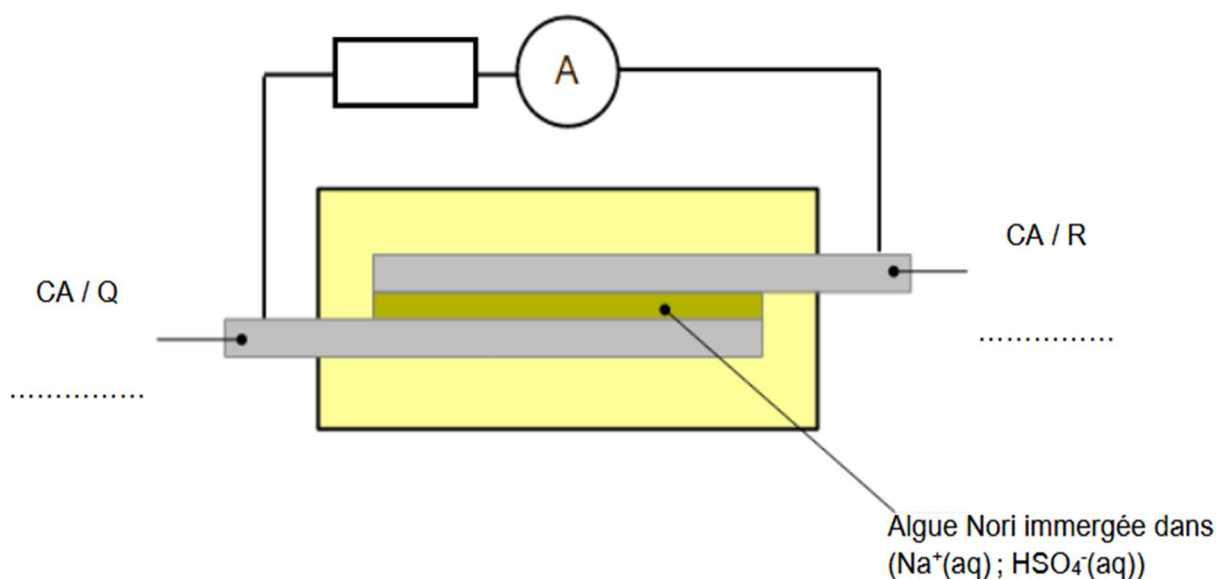


Q.5. Déterminer la charge électrique Q délivrée par la pile pendant les 12 min de fonctionnement.

Q.6. En déduire que la quantité de matière d'électrons n_e consommée par l'électrode recouverte de quercétine pendant la durée Δt vaut $n_e = 3,6 \times 10^{-7}$ mol.

Q.7. Indiquer si, au bout de 12 min, la demi-pile est déchargée en calculant le pourcentage de quercétine qui a été consommée pendant cette durée.

ANNEXE



Exercice 4 : Batterie Lithium-Soufre (BAC 2024)

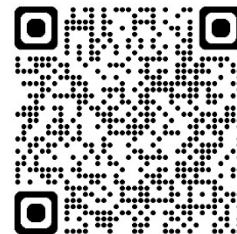
Les appareils électroniques nomades (tablette, téléphone...) sont omniprésents et en évolution permanente. L'autonomie de ces appareils repose sur l'utilisation de batteries qui stockent toujours plus efficacement l'énergie. Les téléphones portables sont actuellement équipés de batteries lithium – ion mais des recherches sont menées pour développer des batteries lithium – soufre.

La batterie lithium – soufre semble être en effet une alternative intéressante en raison de l'abondance et du faible coût du soufre. Cependant, les travaux de recherche visent à améliorer sa durée de vie encore trop faible.

L'objectif de cet exercice est d'étudier quelques caractéristiques d'une batterie lithium – soufre et de les comparer à celles d'une batterie lithium – ion.

Données :

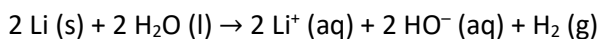
- numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- couples oxydant/réducteur :
 - du lithium : Li^+ / Li ;
 - du soufre : S / S^{2-} ;
- volume molaire de gaz à 20°C et à pression atmosphérique : $V_m = 24,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masses molaires atomiques :
 - du soufre : $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - du lithium : $M(\text{Li}) = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- charge par mole d'électrons : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- les ions lithium (Li^+) et les ions sulfure (S^{2-}) réagissent pour donner un précipité de sulfure de lithium très peu soluble en milieu organique ;
- la relation entre la capacité Q , l'intensité du courant I supposée constante et la durée d'utilisation Δt , de la pile, est : $Q = I \times \Delta t$;
- la capacité d'une pile peut être exprimée en milliampère-heure : $1 \text{ mAh} = 3,6 \text{ C}$.



La batterie lithium – soufre peut être modélisée de façon simplifiée : elle se compose d'une électrode constituée d'un matériau contenant du soufre, un électrolyte organique anhydre et une électrode de lithium métallique.

1. Le lithium

Le lithium réagit spontanément avec l'eau. Cette transformation est exothermique. L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :



La batterie d'un téléphone portable contient en moyenne une masse $m = 0,5 \text{ g}$ de lithium.

Q1. Justifier que le lithium se comporte comme un réducteur dans cette transformation.

Q2. Déterminer le volume de dihydrogène formé, à 20°C et à pression atmosphérique, si une masse $m = 0,5 \text{ g}$ de lithium réagit totalement avec l'eau. Justifier l'utilisation d'un électrolyte organique anhydre dans une telle batterie.

2. La batterie lithium – soufre

On donne, sur la figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, le schéma simplifié de la batterie lithium – soufre quand elle se décharge, c'est-à-dire quand elle fonctionne en tant que pile. Les pôles de cette pile sont indiqués sur la figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

Q3. Écrire les demi-équations modélisant les réactions électrochimiques qui se déroulent alors à chaque électrode en tenant compte de la polarité de la pile.

Q4. Sur le schéma de la figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, où la polarité de la pile est donnée, indiquer :

- le sens du courant électrique ;

- le sens de déplacement des électrons dans les fils électriques reliant la pile au téléphone
- le sens de déplacement des ions formés dans l'électrolyte.

Q5. Écrire l'équation de fonctionnement de la pile en tenant compte de la formation d'un précipité dans la pile.

Une batterie lithium – ion de smartphone, de capacité de $Q = 3\,500\text{ mAh}$, débite un courant d'intensité $I = 0,55\text{ A}$ supposée constante, lors de l'utilisation de la fonction lampe torche. La batterie se comporte dans ce contexte comme une pile. La capacité massique moyenne par gramme de matière active d'une batterie lithium – ion a pour valeur $Q_{\text{massique}} = 300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Q6. Déterminer la durée d'utilisation de la batterie lithium – ion dans ces conditions.

Q7. Vérifier, à l'aide des données, qu'une batterie lithium – ion neuve contient environ 12 g de matière active. En déduire la durée d'utilisation ramenée à un gramme de matière active dans ces conditions d'utilisation.

Q8. Déterminer la capacité massique par gramme de soufre actif de la batterie lithium – soufre, exprimée en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. En déduire sa durée d'utilisation par gramme de soufre actif si elle débite un courant d'intensité $I = 0,55\text{ A}$ supposée constante. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et doit être correctement présentée.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

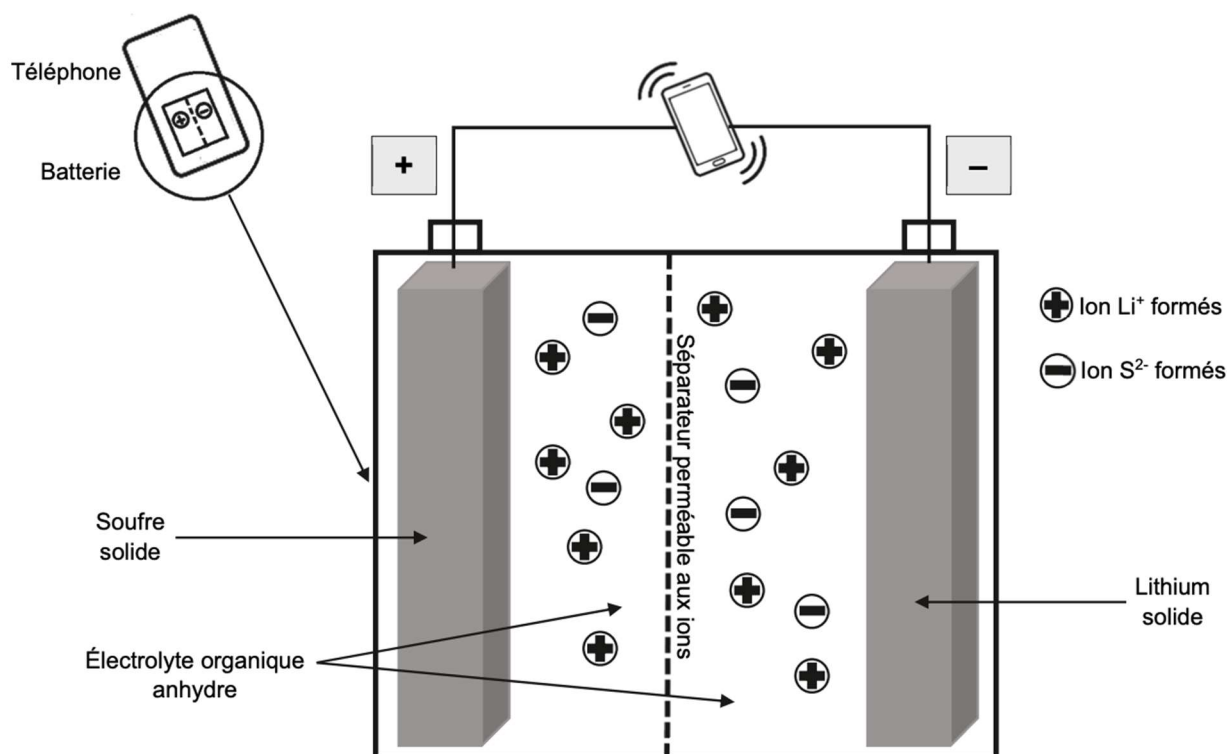


Figure 1. Schéma simplifié de la batterie lithium-soufre lors de sa décharge